2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-xNb 합금의 시효에 따른 산화거동
Oxidation behavior with aging of Zr-xNb alloys

김현길, 김도훈[*], 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
[*]연세대학교

요 약

기지 내에 고용된 Nb 량과 시효열처리에 의해 형성되는 제 2상이 Zr-xNb 합금의 산화특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 부식시험과 산화막 미세구조에 대한 연구를 하였다. Nb의 함량을 0.1에서 2wt.%로 첨가시킨 합금에 대하여 β열처리 후에 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간의 열처리를 수행하였다. 부식시험은 360℃ water 조건에서 실시하였고, 동일두께의 산화막을 제조하여 low-angle XRD를 이용하여 산화막의 결정구조 분석을 실시하였다. Nb 첨가합금의 부식거동은 고용된 Nb 량과 형성된 β상에 영향을 받는 것으로 나타났다. 내식성은 기지 내에 Nb이 평형고용농도로 고용되면 가장 우수하였고, 시효에 의해 β_{Nb}상을 형성하면 증가하였다. 산화막 분석결과, Nb이 평형고용농도로 고용되거나 β_{Nb}상이 생성되면 tetra-ZrO_2를 안정화 시키는데 반하여, Nb이 기지 내에 과포화 되면 tetra-ZrO_2에서 mono-ZrO_2로 변태를 촉진시키는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effect of soluble-Nb and second-phase formed by aging treatment on the oxidation characteristics of Zr-xNb alloys, the corrosion and oxide characterization test were performed. The specimens have different Nb content in the range from 0.1 to 2wt.% which were heat-treated at 570℃ from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Nb}$ phase after β-quenching. The specimens were tested in water at 360℃ and the oxide characteristics of corroded sample having equal thickness were investigated by using low-angle XRD. The corrosion behavior of Zr-xNb alloys affected by the soluble-Nb and formed β phase. The good corrosion resistance was showed when the Nb content was the equilibrium soluble state in matrix and the corrosion resistance was reduced when the β_{Nb} phase was formed by aging treatment. From the oxide analysis, the soluble-Nb and β_{Nb} phase would stabilize the tetra-ZrO_2, while the over saturated Nb in matrix would accelerate the transformation from the tetra-ZrO_2 to mono-ZrO_2.

1. 서론

원자력발전소의 핵연료피복관으로 사용중인 Zr 합금은 경제성 향상을 위한 가동조건의 변화로 인하여 내구성 문제가 심각하게 제기되고 있다. 이는 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 PWR의 가혹해지는 조건 하에서 핵연료 재료로서 이용을 어렵게 하고 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]. 이러한 이유 중 하나는 합금에 Nb이 첨가된 영향이라 보고 여러 연구자들은 Nb 첨가 합금에 대하여 부식특성을 연구하여 왔다. 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 기지 내에 β_{Zr} 상이 형성되면 증가되고 β_{Nb} 상이 형성되면 감소된다고 보고하였다[7,8]. Nb 합금의 고용영향과 형성된 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 과포화 된 Nb이 평형을 이루는 농도로 감소되기 때문이라고 하였다[9].

그러나 이러한 연구 결과들은 시효 시간에 따른 미세조직의 특성과 석출거동에 대한 분석은 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Zr에 첨가되는 Nb의 첨가량 변화와 시효 열처리에 의한 미세조직의 변화 및 형성되는 β상이 부식특성과 산화막 결정구조에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

기지 내에 생성되는 제 2상에 의한 부식특성을 알아보기 위하여 Zr에 Nb 량을 0.1~2 wt.%로 변화시킨 합금을 제조하였는데, 그 조성은 표 1과 같다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 300g의 button형 ingot으로 용해 후 열간압연과 냉간압연을 수행하여 판재시편으로 제조하였다. 제조된 판재시편은 시편제조과정에서 도입된 공정 및 열처리이력을 모두 제거하기 위하여 1020℃에서 20min 예열 후 β-quenching을 수행하였다. Beta 열처리된 시편은 그림 1과 같은 조건으로 β_{Nb} 상을 얻기 위하여 570℃에서 0~1000시간 열처리를 실시하였다. 이러한 열처리된 시편의 기지조직은 광학현미경과 TEM-EDS를 이용하여 관찰하였다. 부식시험용 시편은 SiC 연마지를 이용하여 기계적으로 연마한 후, 표면 영향을 최소화 하기 위하여 HF (vol.5%), HNO_3 (45vol.%), H_2O (vol.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 하였고 scan speed를 0.5°/min으로 적용하여 실시 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 석출물 특성

그림 2는 제조된 시편의 Nb 함량 및 열처리조건에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 그림 2와 같이 합금을 570℃로 시간에 따라 등온 열처리를 수행한 결과, 미세조직은 Nb의 함량에 따라 바뀌었는데 동일시간 열처리를 수행한 경우 Nb이 증가됨에 따라 결정립의 크기는 감소되었다. 이는 β 열처리와 제 2상의 영향으로 사료된다. β열처리 효과는 Nb 함량이 증가함에 따라 M_s 온도가 하강하고 이로 인한 높은 구동력은 Martensite의 plate 폭이 감소되는 것으로 설명 될 수 있다[10]. 이러한 특성은 quenched 조직사진에서 잘 나타나 있다. 그리고 고용도 이상의 합금에서 형성되는 제 2상들은 결정립 성장을 억제하는 방해물로 작용하게 된다. 이로 인하여 Nb의 첨가량이 증가되면 시편의 결정립 크기가 작아지는 것으로 생각된다. 또한 열처리 시간이 증가되면 결정립이 성장되는 것을 볼 수 있으나 high-Nb 합금에서는 석출물의 분율이 증가되어 결정립 성장 효과가 매우 미미하였다. 그러나 광학만으로는 이러한 세부적인 특성을 평가하기에는 어렵다.

따라서 Nb 첨가량과 열처리조건에 대한 석출물과 미세구조 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용한 미세조직 특성분석을 실시하였다. 그림 3은 quenched 조직 및 quenching 이후 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃ 에서 5, 50 시간 열처리한 0.2, 0.8 및 1.5 wt.% Nb 첨가시편의 미세조직을 관찰한 결과이다. 0.2Nb 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 내부 전위들이 소멸되고 결정립이 성장되는 경향을 보이고 있으며 내부에 석출물의 형성은 거의 관찰되지 않고 있다. 0.8Nb 합금은 열처리 시간이 증가하여도 결정립이 크게 성장하지 않았으나 내부전위는 상당히 소멸되는 경향을 가지고 있었다. 또한 열처리 시간이 증가되면 결정립계에 아주 미세한 석출물이 형성되는 것이 관찰되었다. 1.5Nb 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 quenching에 의해 형성되었던 내부 twin이 소멸되고 결정립계에 아주 미세한 석출물이 관찰되고 있다. 이는 기지 내부에 과고용된 Nb이 시효 열처리에 의하여 결정립계에 석출상을 형성하였기 때문이다.

그림 4는 이러한 합금계에서 형성된 석출물의 특성을 일부 합금에 대하여 분석한 결과이다. 1.5Nb 합금은 570℃에서 5시간 열처리되면 quenching에 의해 형성된 martensite 조직의 twin 이나 plate boundary에서 아주 미세한 석출상이 관찰되었다. 이러한 석출상은 그림에서 나타난 바와 같이 SAD와 EDS 분석을 실시해 본 결과 BCC 구조를 가지고 Nb의 함량이 14 wt.% 함유된 β_{Zr} 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 동일 온도조건에서 50시간으로 열처리시간을 증가시키면 1.5Nb 합금은 결정립계 뿐만 아니라 내부에도 아주 미세한 석출상이 형성된 것이 관찰되었는데 분석결과 이러한 석출물들은 BCC 구조를 가지고 Nb의 함량이 80 wt.% 함유된 β_{Nb} 임을 확인할 수 있었다. 이러한 관찰결과로 공석온도 이하에서 안정상인 β_{Nb}은 quenching 후에 570℃의 온도에서

시효열처리를 수행하면 50시간이 경과되어야 형성된다는 것을 의미한다. 즉 beta-quenching에 의하여 기지 내에 과포화된 Nb은 570℃에서 50시간 정도 시효 열처리를 수행하여야 평형상인 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상이 형성되어 기지 내에 Nb이 평형농도가 된다는 결과를 보였다. 이러한 시효에 따른 Nb 합금의 미세조직 및 생성상에 대한 특성은 표 2에 나타내었다. Nb 첨가량이 고용도 이하인 0.2 Nb 첨가합금은 Nb에 의한 석출상은 관찰되지 않았고 sponge Zr에 불순물로 함유되었던 Fe의 영향으로 orthorhombic 구조의 Zr_3Fe 석출물이 소량 관찰 되었으며 열처리 시간이 증가되면 그 크기가 증가되는 경향이 나타났다. 0.8 Nb 첨가 합금에서는 HCP 구조의 $Zr(NbFe)_2$ 석출물과 β 상이 관찰되었다. 이때 관찰된 β 상은 열처리 시간에 따라 바뀌었는데 5시간 수행되면 β_{Zr}이 50시간 수행되면 β_{en} 상이 형성된 것이 확인되었다. 1.5 Nb 합금에 대하여 열처리를 수행하면 극히 일부의 $Zr(NbFe)_2$ 석출물과 다량의 β 상이 관찰되었는데, 5시간 열처리된 시편에서는 β_{Zr} 상이 관찰되었으나 50시간 열처리된 시편에서는 β_{Nb} 상이 관찰되었다. 열처리에 의해 변화된 이러한 미세구조적인 특성이 부식특성에 영향을 미칠 것을 사료된다.

3.2 Nb 첨가합금의 부식특성

그림 5는 Nb의 첨가량과 열처리에 따른 합금의 부식특성을 나타낸 결과이다. 그림 5의 (a)는 570℃로 열처리를 수행한 시편의 150일 부식 시험결과로서 annealing 시간에 따른 무게증가량의 관계로 나타낸 것이다. 내식성은 quenching 된 합금이 Nb 함량에 의한 차이가 크게 나타나고 있는데, Nb 함량이 증가될수록 내식성이 감소되는 경향이 관찰되었다. 열처리 시간이 증가됨에 따라 내식성은 점차 증가되는 경향이 관찰되었는데 50시간 등온열처리 하면 대부분의 합금이 내식성이 우수하였고 1000시간 열처리 하면 모든 합금이 내식성이 우수하였다. 즉 열처리 시간이 증가됨에 따라 high-Nb 합금의 내식성이 점차적으로 증가되는 경향이 형성되었다. 그림 5의 (b)는 Nb의 첨가량과 열처리에 따른 합금의 부식특성을 Nb 첨가량과 무게 증가량의 관계로 나타낸 것이다. Nb의 첨가량에 대한 영향을 보면 low-Nb 영역인 0.1, 0.2 wt.% 합금에서는 열처리 시간에 관계없이 내식성이 우수하게 나타났다. 이는 미세조직 관찰에서도 확인된 바와 같이 Nb이 기지 내에 완전히 고용되는 영역으로 quenched 조직이나 재결정조직 과는 무관하게 가장 우수한 내식성을 가지고 있다. Nb 함량이 증가됨에 따라 열처리 영향이 더욱 크게 나타나는데 그림 5의 (a)에서 확인된 바와 같이 열처리 시간이 증가되면 내식성이 증가되었다. 이는 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃로 열처리하면 기지내부에 과포화된 Nb이 석출되면서 평형고용농도를 이루기 때문에 내식성이 증가되는 것으로 생각된다. 즉 high-Nb 영역에서 과포화된 Nb이 β 상을 형성하게 되면서 기지 내의 Nb 농도가 감소되기 때문으로 사료된다. 이와 같은 부식경향에서 보여지듯이, Nb 첨가 Zr 합금의 부식거동은 기지내의 Nb 농도에 의해 크게 좌우되고 열처리에 의해 생성되는 β상의 종류에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 시편의 내식성은 Nb이 α 기지 내에 평형고용농도로 존재하면 가장 우수하였고 570℃로 열처리하여 β_{Nb}이 생성될 때 우수한 것으로 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 0.2, 0.8, 1.5Nb 조성을 가지고 열처리를 570℃에서 5, 50 및 500시간 열처리된 합금의 동일두께 산화막에 대한 tetra-ZrO_2의 분율을 정량화 하여 나타내었다. 우수한 내식성을 갖는 0.2Nb 합금은 tetra-ZrO_2의 분율이 열처리 시간에 관계없이 높게 나타났다. 그러나 열처리 조건에 민감한 1.5Nb 합금의 경우에는 시효시간이 증가되면 tetra-ZrO_2의 분율이 증가되는 경향을 가지고 있었는데, 기지 내에 β_{Nb}이 형성되는 50시간 이상의 시효 조건에서 높게 유지되는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 부식시험 결과와 유사한 결과로 내식성과 tetra-ZrO_2의 분율과의 관계가 잘 일치되고 있다. 즉 기지 내에 Nb이 완전 고용되거나 내부에 과고용 되었던 Nb이 β_{Nb} 상을 형성하면서 α내에 평형상태가 되면 내식성은 아주 우수하였고 tetra-ZrO_2 상을 잘 유지시키는 것으로 생각된다.

4. 결론

Nb 첨가합금의 시효 열처리에 의한 미세조직 변화 및 이에 따른 부식특성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Beta quenching 된 Zr-xNb 합금의 미세조직은 시효에 의해 전위와 twin이 점차 소멸되었으며, Nb이 고용도 이상으로 첨가된 합금은 과포화된 Nb이 석출되면서 $\alpha+\beta_{Nb}$을 갖는 평형조직이 형성되었다.

부식시험을 수행한 결과, 기지조직 내에 Nb이 평형고용농도가 되면 내식성이 가장 우수하였고, 시효 열처리에 의해 β_{Nb}상이 형성되면 우수한 내식성을 나타내지만 $Zr(NbFe)_2$ 석출물 이나 β_{Zr}상이 형성되면 내식성이 감소하였다.

산화막 결정구조 분석을 수행한 결과, 평형고용농도의 Nb 이나 β_{Nb}상은 tetra-ZrO_2상 안정화 시키는 데에 반해, $Zr(NbFe)_2$ 석출물 이나 β_{Zr}상은 tetra-ZrO_2상을 mono-ZrO_2상으로 변태를 촉진시키는 특성이 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄신합금 핵연료피복관개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

[1] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) p.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) p.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) p.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) p.352.

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

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

[7] G.P. Sabol, R.J. Comstock, U.P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) p.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, Y.H. Jung, 13^{th} International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Annecy, France, June 10 (2001)

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

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

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

Table 1. Alloy composition and aging condition of Zr-Nb binary alloys

Alloy	Heat-treatment
Zr-xNb (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 wt.%)	570℃($\alpha+\beta_{Nb}$ region) x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000h

Table 2. Summery of precipitate characteristics of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570 ℃

Nb-content(wt.%)		0.2	0.8	1.5
570℃ 5hr	Type	•Zr_3Fe - -	- •$Zr(NbFe)_2$ • β_{Zr}	- •$Zr(NbFe)_2$ • β_{Zr}
	Distribut.	• In α-grain and grain-boundary	• Plate-boundary	• Plate-boundary
570℃ 50hr	Type	•Zr_3Fe - -	- •$Zr(NbFe)_2$ • β_{en}	- •$Zr(NbFe)_2$ • β_{Nb}
	Distribut.	• In α-grain and grain-boundary	• In α-grain and plate-boundary	•In α-grain and plate-boundary

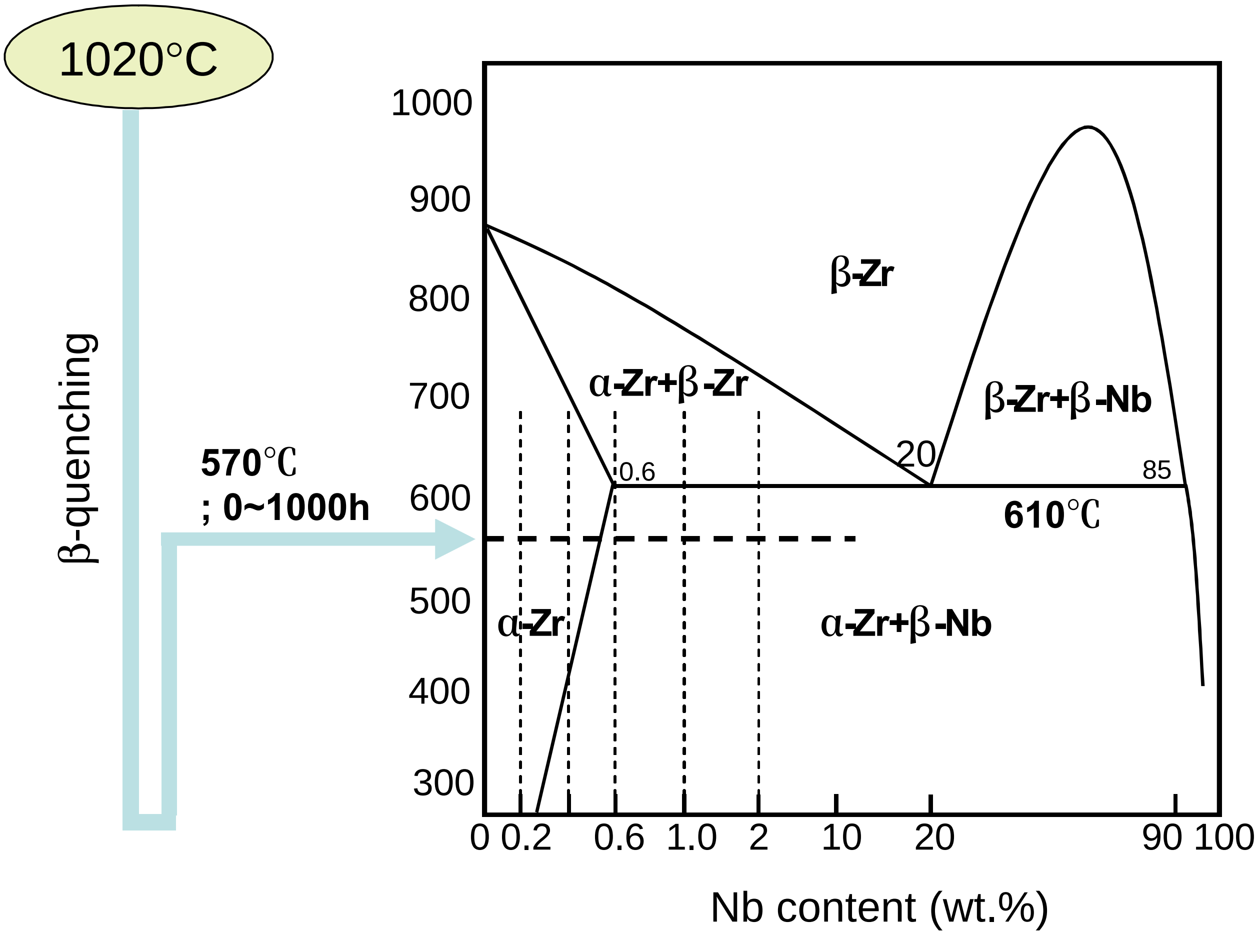


Fig.1 Experimental procedure showing the aging condition and Nb-content

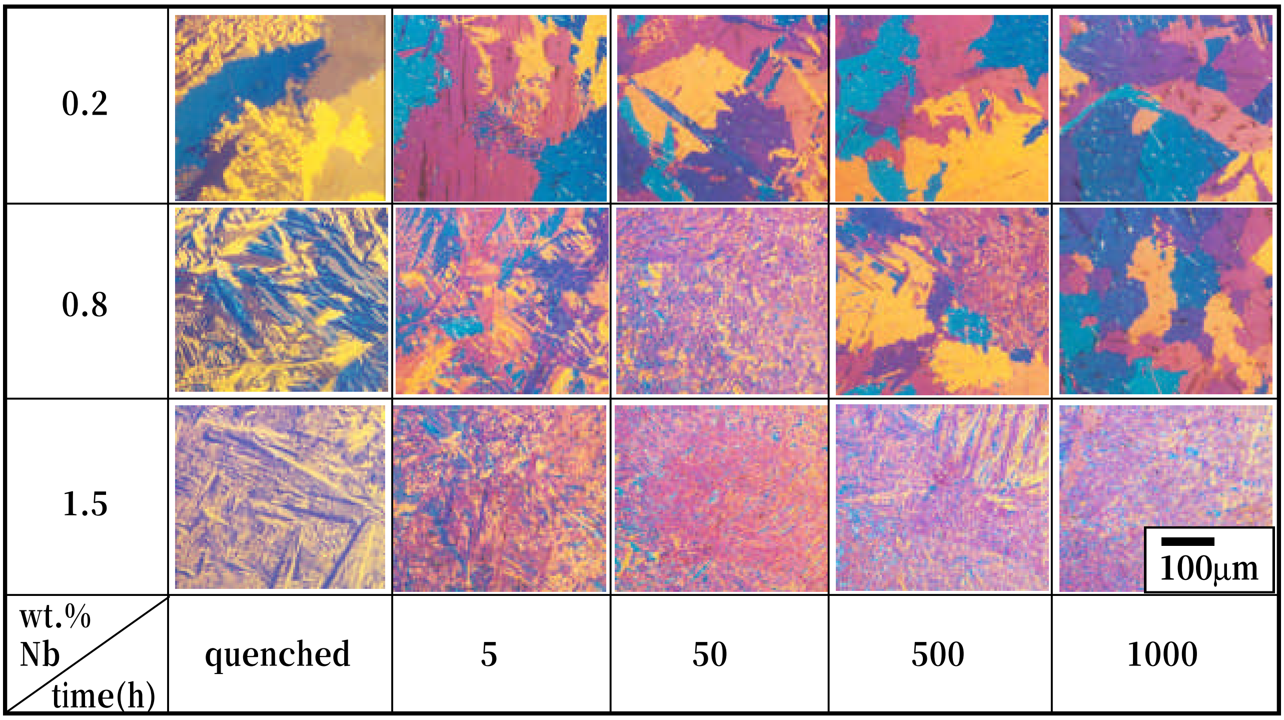


Fig.2 Microstructures of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃

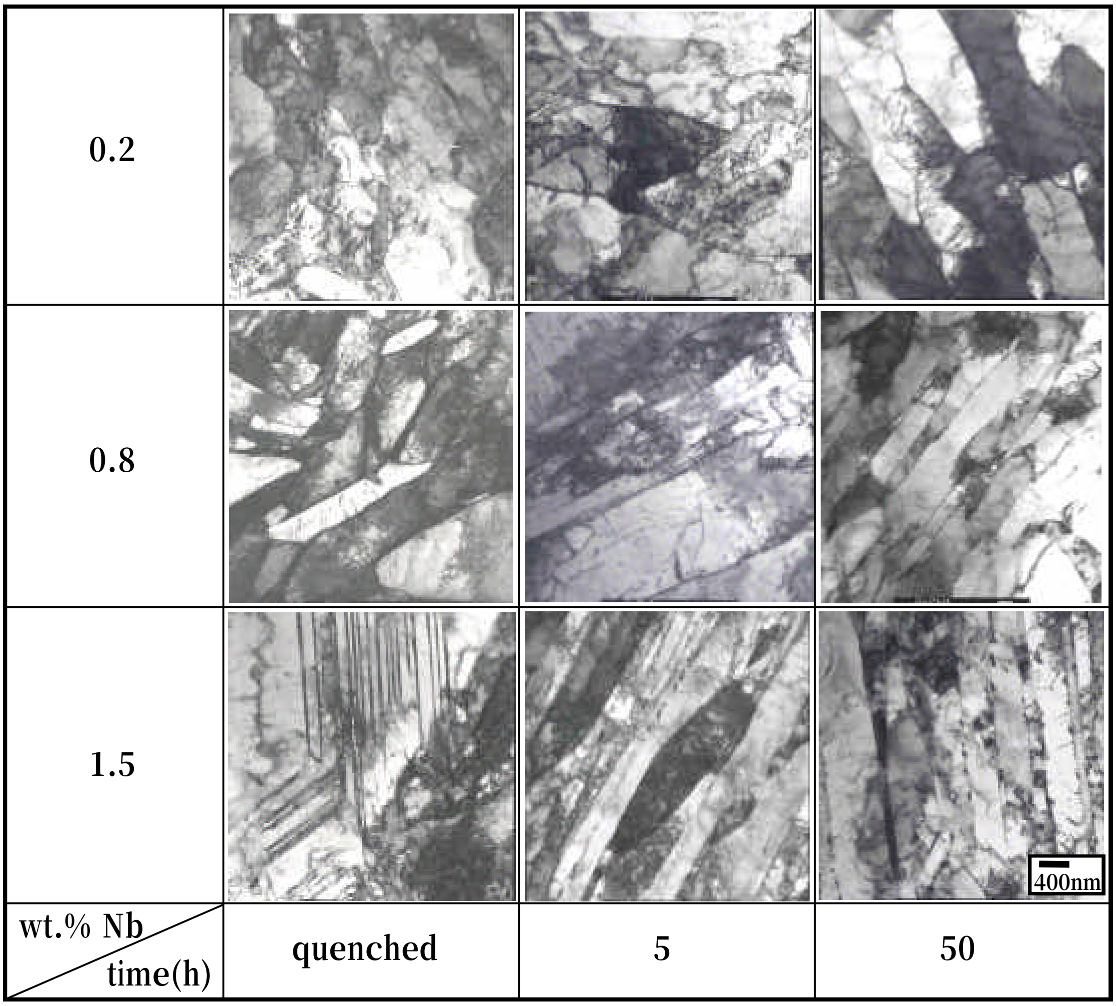


Fig.3 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃

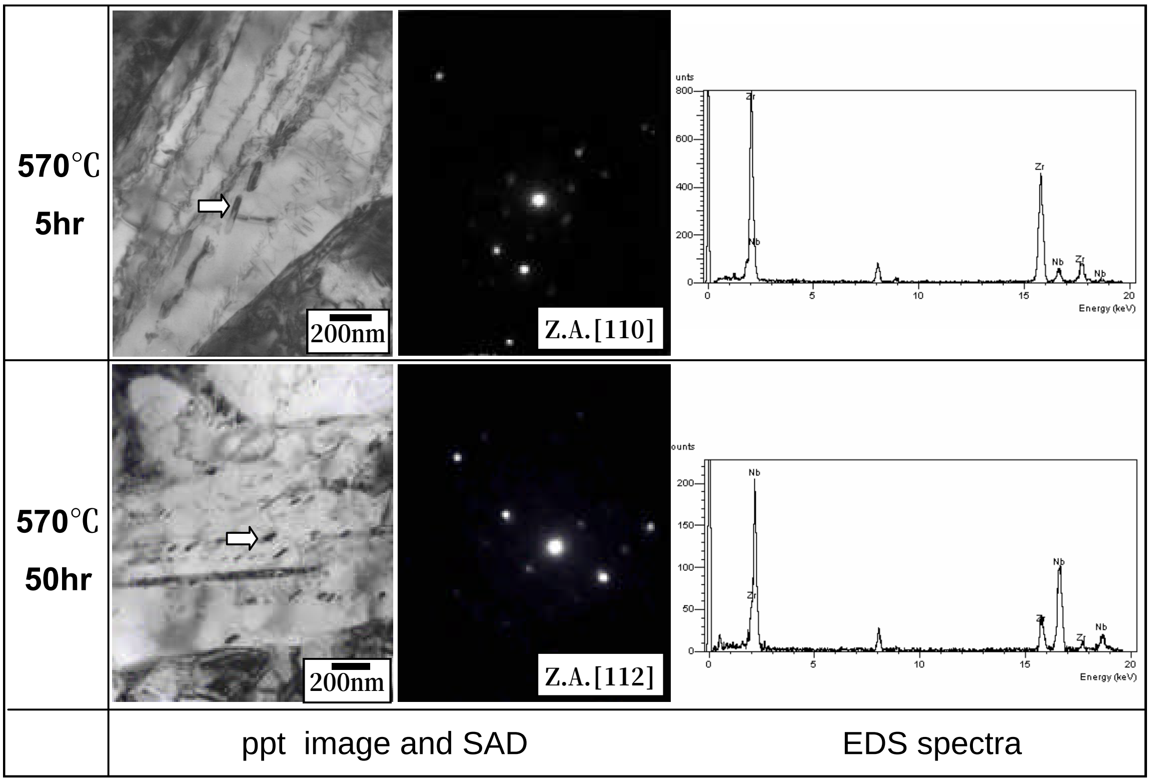
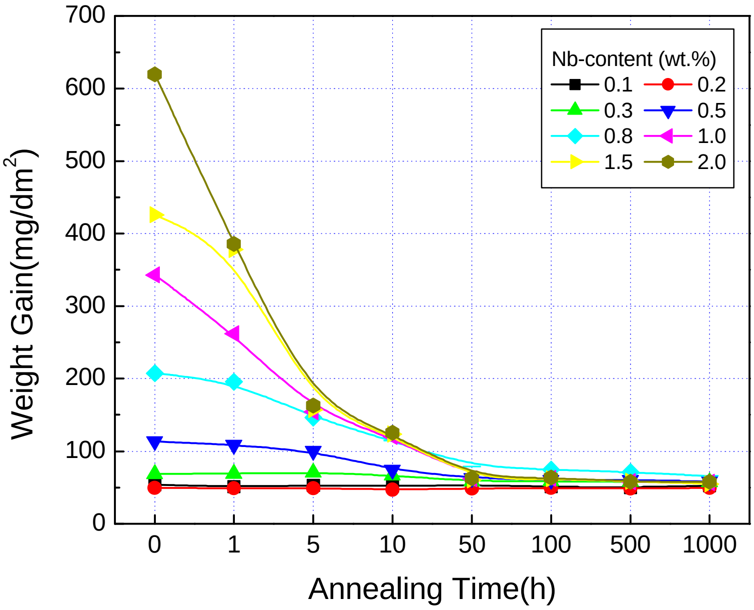
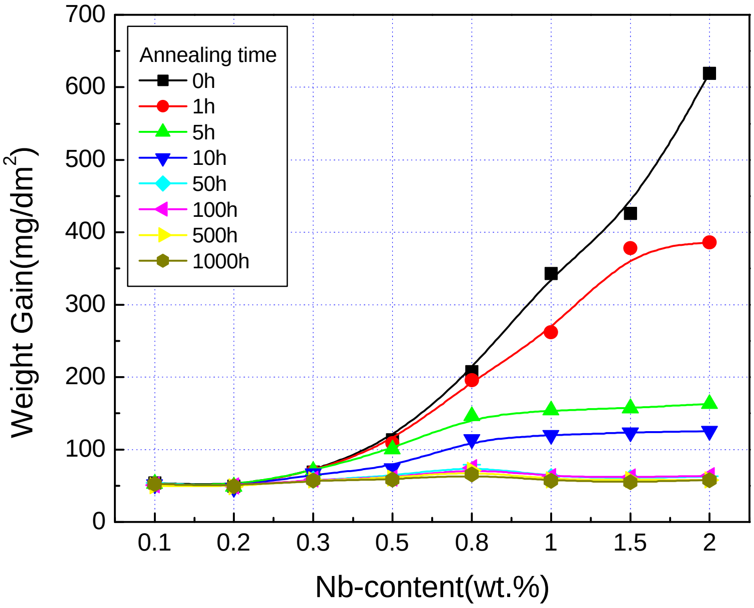


Fig.4 Second phase precipitates in Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 ℃



(a)



(b)

Fig.5 Corrosion behavior of Zr-xNb alloys at 360℃ in water for 150 days; (a) annealing time effect and (b) Nb-content effect

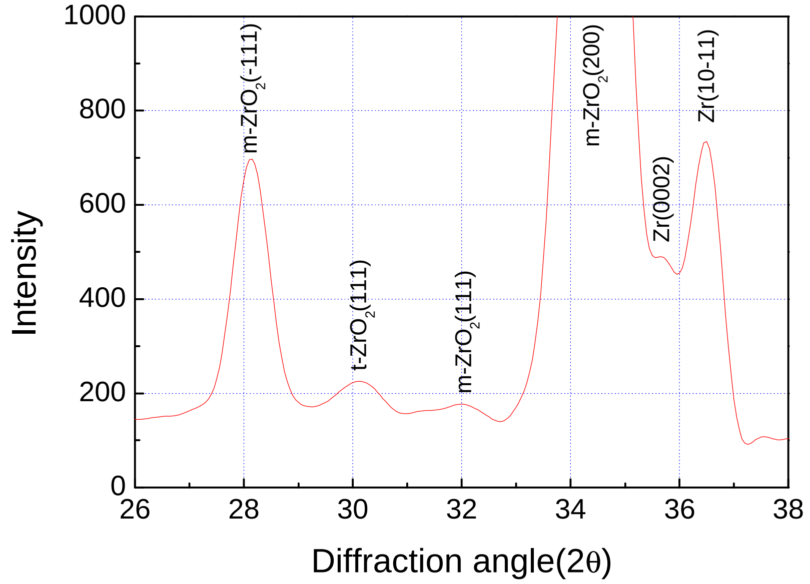


Fig.6 Diffraction pattern on zirconium oxide of Zr-1.5Nb alloy formed in water at 360℃ (570℃x 50hr annealing)

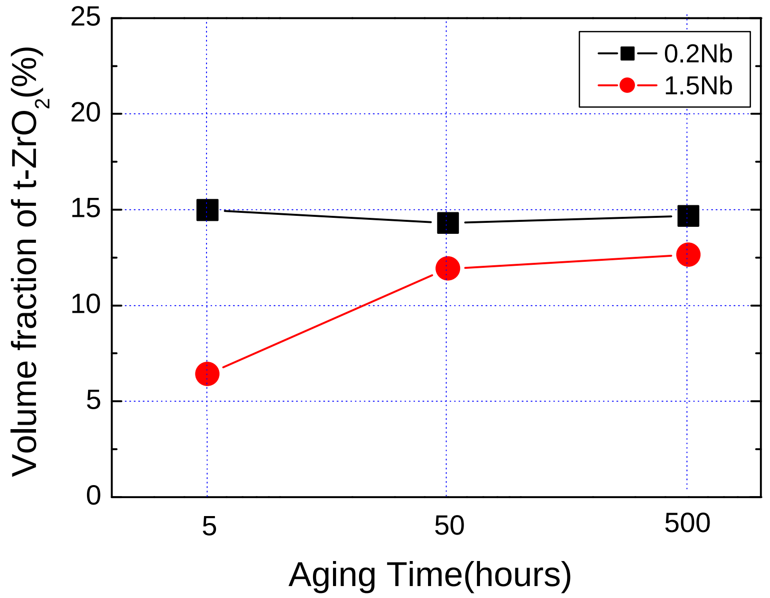


Fig.7 Volume fraction of tetra-ZrO_2 of zirconium oxide having equal oxide thickness at pre-transition