2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-xNb 합금의 열처리 조건에 따른 산화거동
Oxidation behavior with annealing condition of Zr-xNb alloys

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

요 약

기지 내에 고용된 Nb과 형성된 제 2상이 Zr-xNb 합금의 부식 및 산화막 특성에 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 0~1000시간 그리고 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간의 열처리를 수행하였다. 준비된 시편은 360℃ water에서 부식시험을 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 β_{Zr}상보다 β_{Nb}상이 형성되면 증가하였다. 산화막 분석결과, Nb이 평형고용농도로 고용되거나 β_{Nb}상이 생성되면 tetra-ZrO_2를 안정화 시키는데 반하여 β_{Zr}상이 형성되면 tetra-ZrO_2에서 mono-ZrO_2로 변태를 촉진시키는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effect of soluble-Nb and second-phase on the corrosion and oxide 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 and at 640℃ for from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Zr}$ 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 an equilibrium soluble state in matrix and the corrosion resistance was reduced when the β_{Nb} phase was formed rather than β_{Zr} phase. From the oxide analysis, the soluble-Nb and β_{Nb} phase would stabilize the tetra-ZrO_2, while the β_{Zr} phase 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 β_{Zr}은 증가되고 β_{Nb}은 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 다양한 이들 연구 결과들은 정확하게 열처리 온도나 시간에 대한 분석은 수행되지 않았다.

본 연구에서는 Zr에 첨가되는 Nb의 고용농도 변화와 형성되는 β상이 부식특성과 산화막 결정구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 합금은 Nb의 함량을 0.1~2 wt.% 범위로 첨가하였으며 열처리로 β_{Nb}상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 열처리를 수행하였고, β_{Zr}상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간 열처리를 수행하였다. 고용농도 영향과 β상(β_{Nb}과 β_{Zr}상)의 영향이 산화막 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 동일 두께의 산화막 시편을 제작 후 XRD 분석을 실시하였다.

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 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 2와 3은 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]. 이는 quenched 조직사진에서 잘 나타나 있다. 그리고 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 석출물이 증가되어 결정립 성장 효과가 매우 미미하였다. 그림 3은 동일 조성의 합금을 640℃에서 등온 열처리 한 결과인데 570℃ 열처리 결과와 아주 유사한 경향이 관찰되었다. 그러나 열처리 온도가 높기 때문에 고용 영역인 0.2 Nb 합금에서는 570℃로 열처리 한 경우보다 결정립이 더욱 성장되는 것을 볼 수 있다. 그러나 high-Nb 합금에서는 석출물도 성장되어 결정립 조대화 현상이 오히려 감소되는 것으로 사료된다. 그러나 광학만으로는 이러한 세부적인 특성을 평가하기에는 어렵다.

Nb 첨가량과 열처리조건에 대한 석출물과 미세구조 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용하여 조직특성 분석을 실시하였다. 그림 4는 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 소멸되고 있다. 1.5Nb 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 내부 twin이 소멸되고 결정립계에 아주 미세한 석출물이 관찰되고 있다. 이는 내부에 과고용된 Nb이 열처리에 의하여 결정립계에 석출상을 형성하였기 때문이다. 그림 5는 $\alpha+\beta_{Zr}$ 영역인 640℃ 에서 5, 50시간 열처리한 0.2, 0.8 및 1.5 wt.% Nb 첨가시편에 대한 사진이다. 이들 합금은 570℃에서 열처리 된 시편과 유사하게 시간이 증가될수록 내부의 전위나 twin이 감소되었으며, 합금 첨가량이 적을수록 결정립이 크게 성장하였는데 열처리 온도가 높기

때문에 결정립의 성장이 매우 크게 증가하였다. 또한 세가지 조성의 합금에서 50 시간 열처리 되면 모두 석출물이 관찰되었는데, 석출물의 분율은 0.8 wt.% 이상에서 크게 증가되었다.

그림 6은 이러한 합금계에서 형성된 석출물의 특성을 분석하고자 일부 합금에 대한 석출물의 분석결과 이다. 570℃로 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 결정립계나 내부에 아주 미세한 석출상이 관찰되었는데 분석결과 이러한 석출물들은 β_{Nb} 임을 확인할 수 있었다. 640℃에서 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 아주 조대한 석출물이 관찰되었는데 분석결과 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 7은 Nb의 첨가량과 열처리에 따른 합금의 부식특성을 등온 열처리시간과 무게 증가량의 관계로 나타낸 결과이다. 그림 7의 (a)는 570℃로 열처리를 수행한 시편의 90일 부식 시험결과로서, quenched 된 합금은 Nb 함량에 의한 내식성의 차이가 크게 나타나고 있다. 특히 high-Nb 합금으로 갈수록 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. 그림 7의 (b)는 640℃로 열처리한 시편의 90일 부식시험 결과로 역시 570℃로 열처리한 시험 결과와 유사하게 관찰되었다. 즉 quenched 시편에 비하여 열처리를 수행함에 따라 점진적으로 내식성이 증가되는 경향이 나타났다. 그러나 640℃로 등온열처리를 수행하면 high-Nb 합금에서 내식성이 크게 증가하나 열처리 시간이 증가하여도 계속되는 내식성의 증가는 발생되지 않았다.

그림 8은 Nb의 첨가량과 열처리에 따른 합금의 부식특성을 Nb 첨가량과 무게 증가량의 관계로 나타낸 것이다. 그림 8의 (a)는 570℃에서 등온 열처리한 결과로서 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 7의 (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. 그림 8의 (b)는 640℃로 열처리한 결과로 역시 570℃로 열처리된 결과와 유사한 부식 거동이 관찰되었다. 즉 high-Nb 영역에서 과포화된 Nb이 β 상을 형성하게 되면서 기지내 Nb 농도가 감소되기 때문으로 사료된다. 그러나 이 영역에서는 570℃로 열처리된 시편보다 다소 높은 무게 증가량을 나타내고 있는데, 이는 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 Nb이 α 기지 내에 평형고용농도로 존재하면 가장 우수하였고 640℃로 열처리하여 β_{Zr}이 생성될 때보다 570℃로 열처리하여 β_{Nb}이 생성될 때 매우 우수하게 관찰되었다. 또한 β_{Zr}이 생성되면 그 량이 증가할수록 내식성은 점차 감소되는 경향이 나타났다.

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 9는 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 10에 0.2, 0.8, 1.5Nb 조성을 가지고 열처리를 570 및 640℃에서 50시간 열처리된 합금의 동일두께 산화막에 대한 tetra-ZrO_2의 분율을 정량화 하여 나타내었다. 열처리 온도 및 시간에 관계없이 우수한 내식성을 갖는 0.2Nb 합금은 tetra-ZrO_2의 분율이 높게 나타났고, 내식성이 감소되었던 0.8Nb 합금은 tetra-ZrO_2의 분율이 감소되는 것이 관찰되었다. 또한 1.5Nb 합금의 경우에는 기지 내에 β_{Nb}을 만들기 위하여 570℃로 열처리를 수행한 경우에는 높게 나타났으나, β_{Zr}을 만들기 위하여 640℃로 열처리를 수행한 경우에는 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 부식시험 결과와 유사한 결과로 내식성과 tetra-ZrO_2의 분율이 잘 일치되고 있다. 즉 기지 내에 Nb이 완전 고용되거나 내부에 과 고용되었던 Nb이 β상을 형성하면서 α내에 평형상태가 되면 내식성은 아주 우수하였고 tetra-ZrO_2 상을 잘 유지시키는 것으로 생각된다.

4. 결론

Nb 첨가합금의 부식 및 산화막특성은 기지조직에 고용되는 Nb 함량과 형성되는 β상에 따라 다른 경향이 나타났다.

1. 부식시험을 수행한 결과, 기지조직 내에 Nb이 평형고용농도가 되면 내식성이 가장 우수하였고, β_{Nb}상이 형성되면 우수한 내식성을 나타내지만 $Zr(NbFe)_2$ 석출물 이나 β_{Zr}상이 형성되면 내식성이 감소하였다.
2. 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 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 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, , 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Annecy, France, June 9 (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 heat-treatment 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.%)	(a) 570℃($\alpha+\beta_{Nb}$ region) x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000h (b) 640℃($\alpha+\beta_{Zr}$ region) x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000h

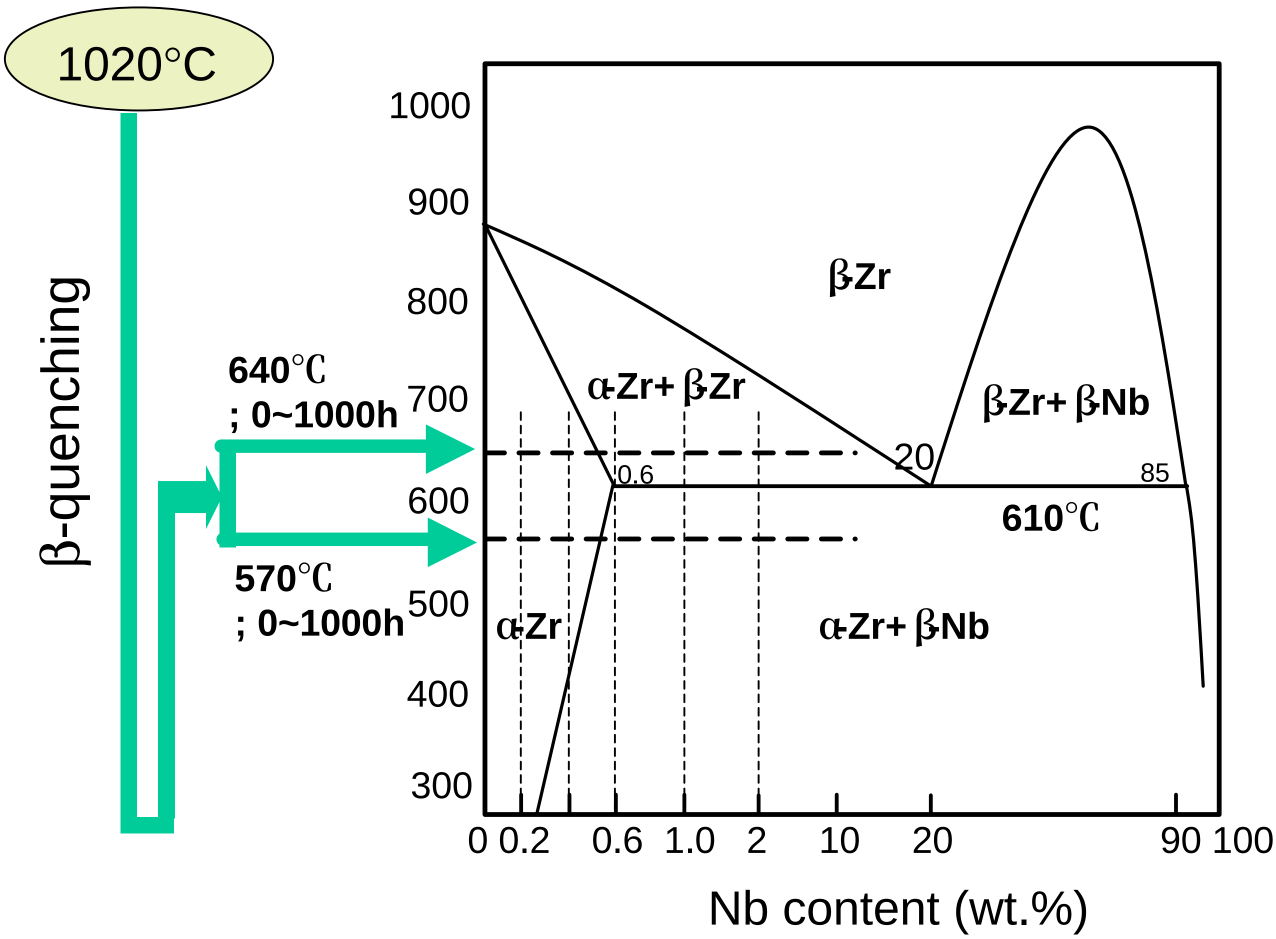


Fig.1 Experimental procedure showing the annealing condition and Nb-content.

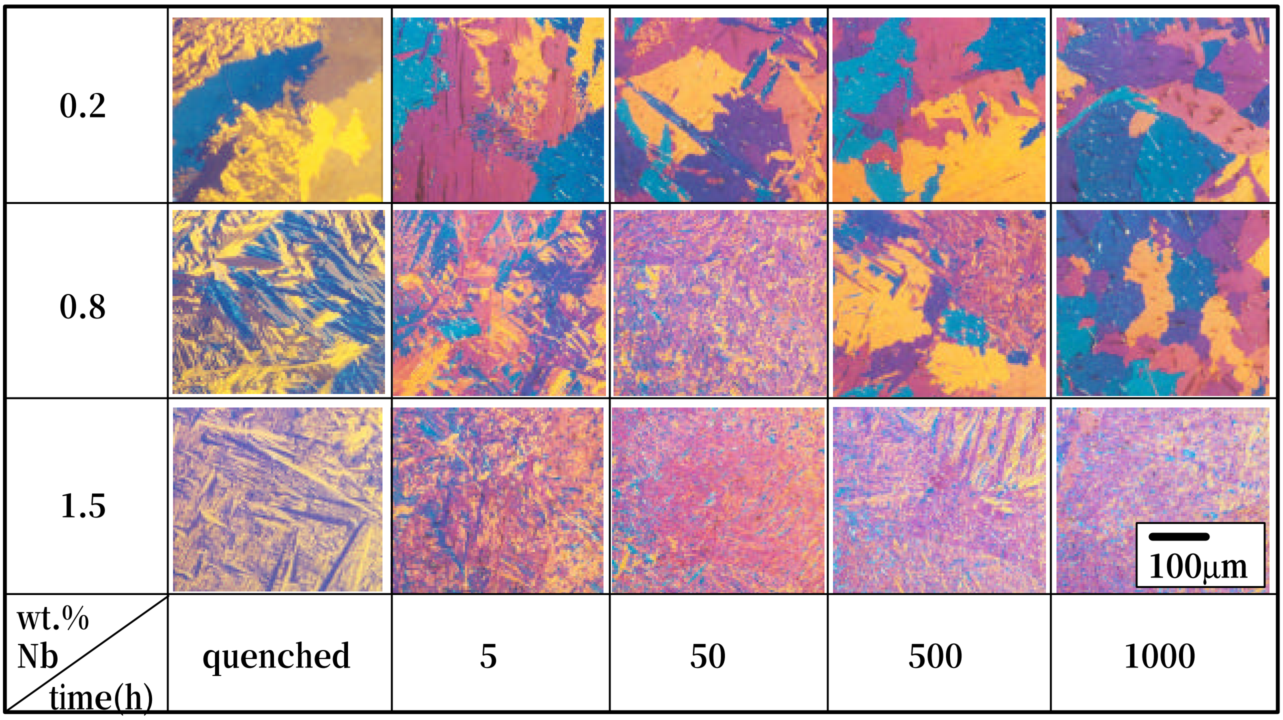


Fig.2 Microstructures of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃ for 0 to 1000hr

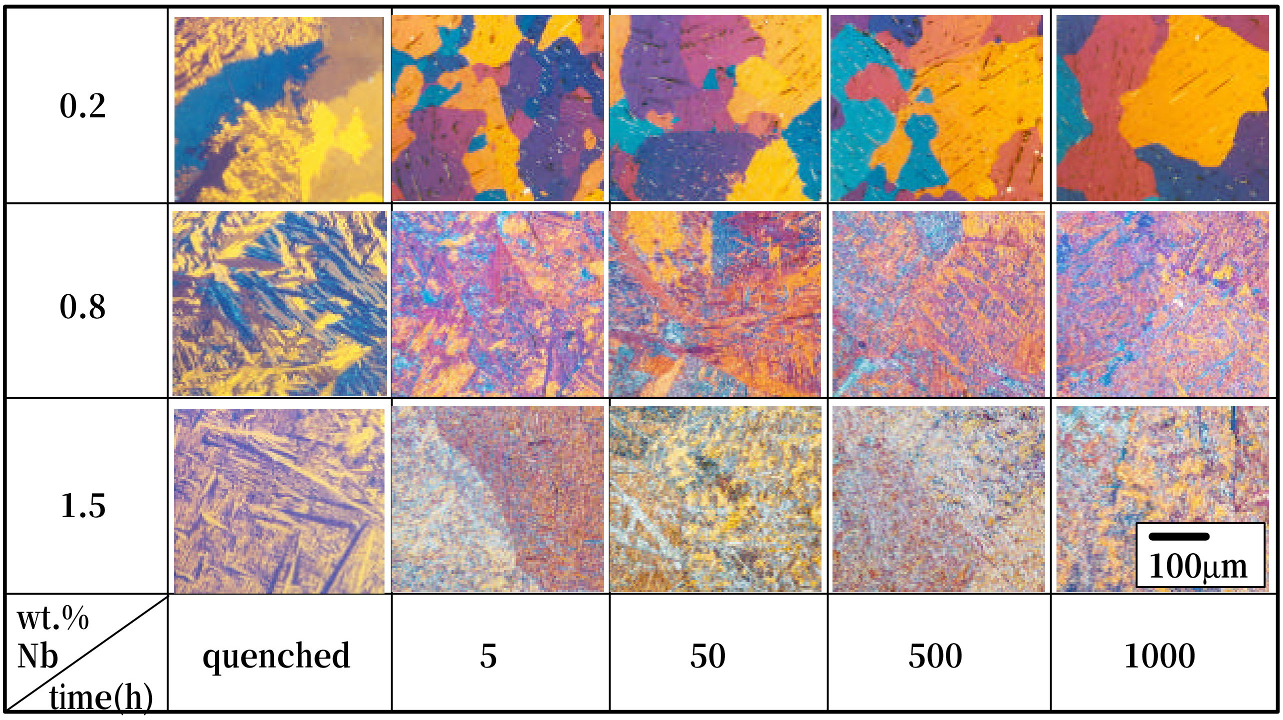


Fig.3 Microstructures of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 640℃ for 0 to 1000hr

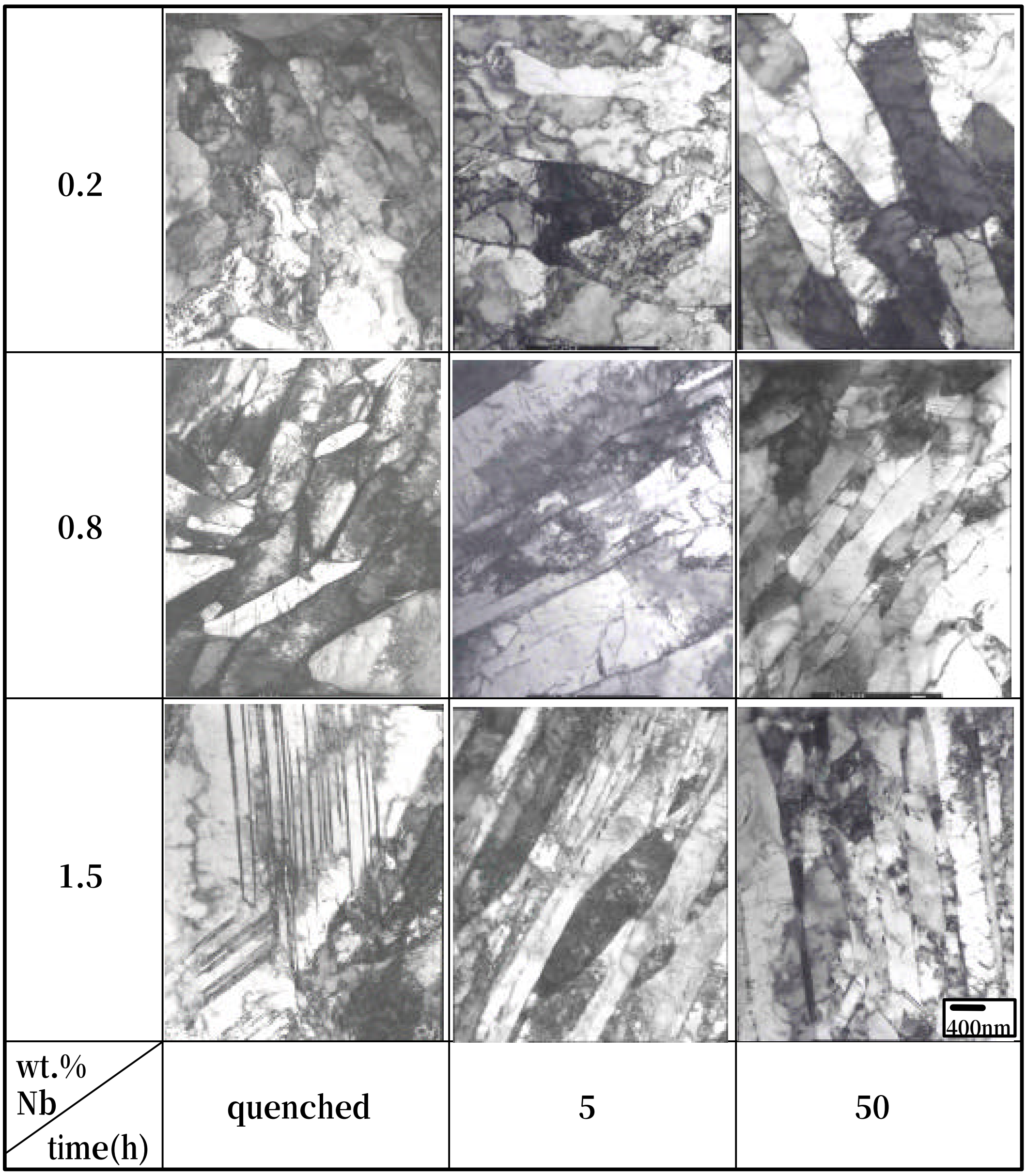


Fig.4 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃ for 0 to 50hr

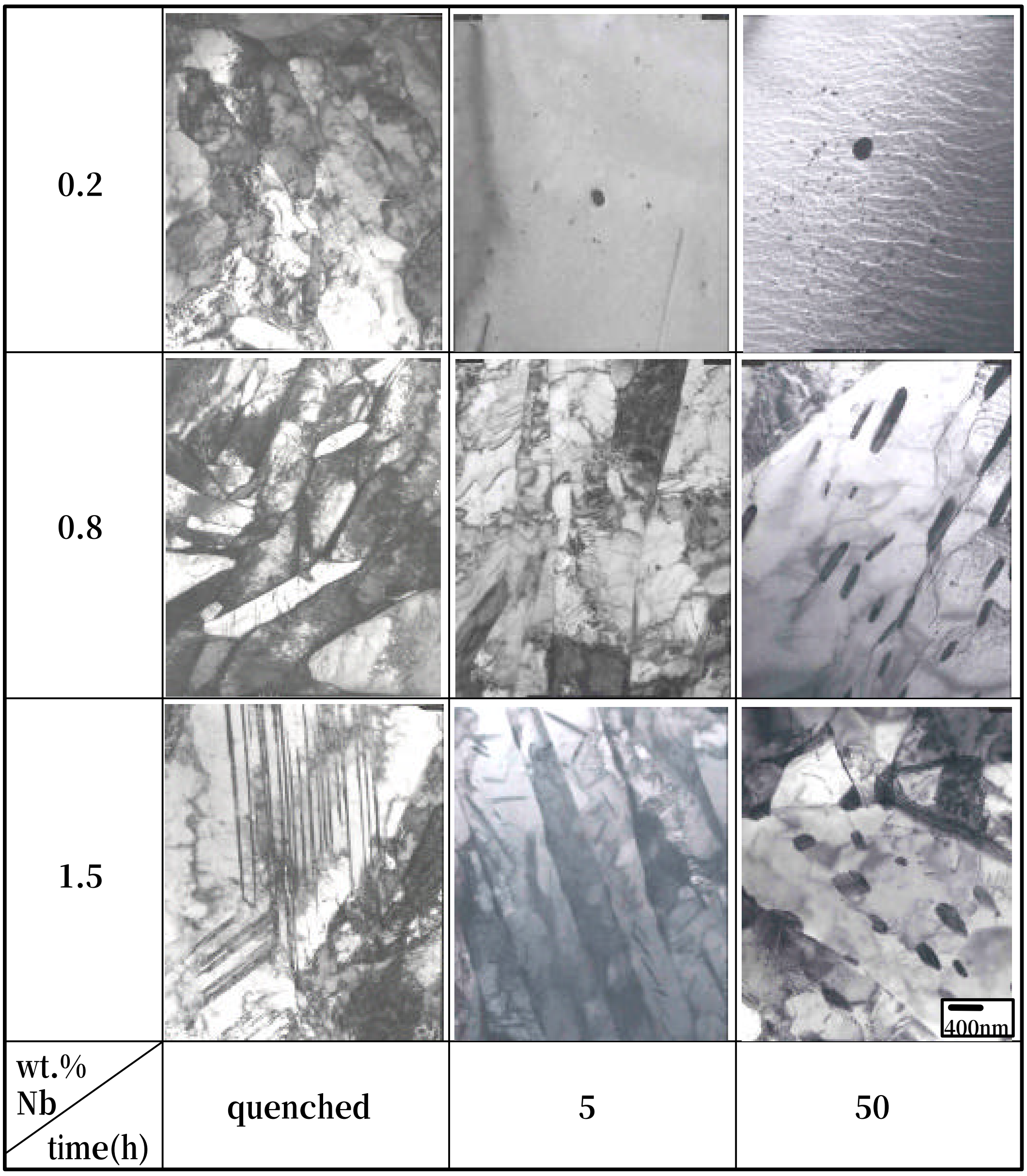


Fig.5 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 640℃ for 0 to 50hr

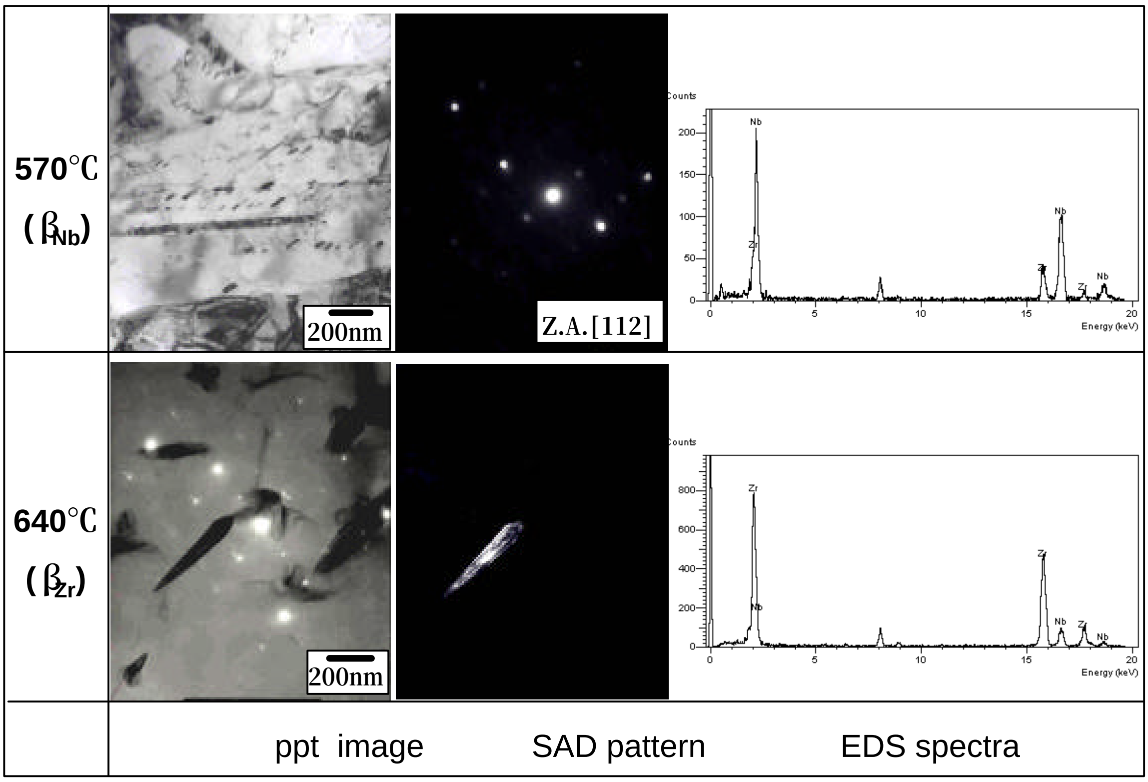
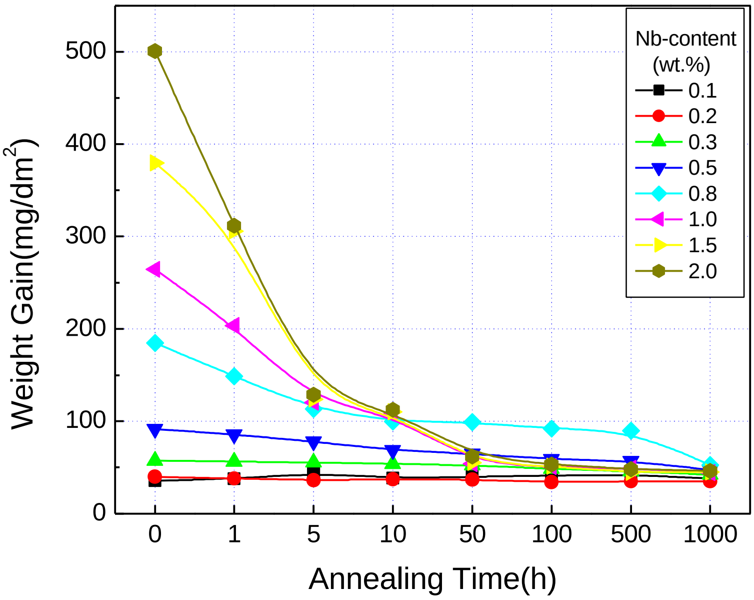
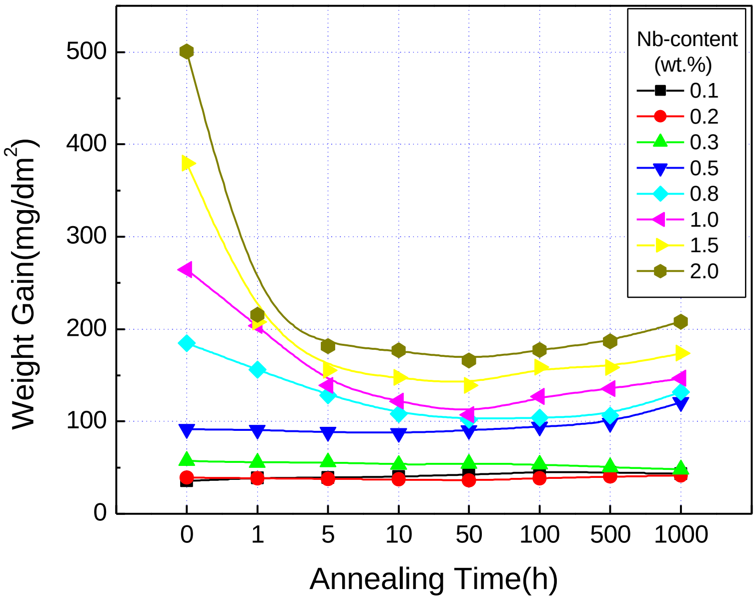


Fig.6 Second phase precipitates in Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 and 640℃ for 50hr

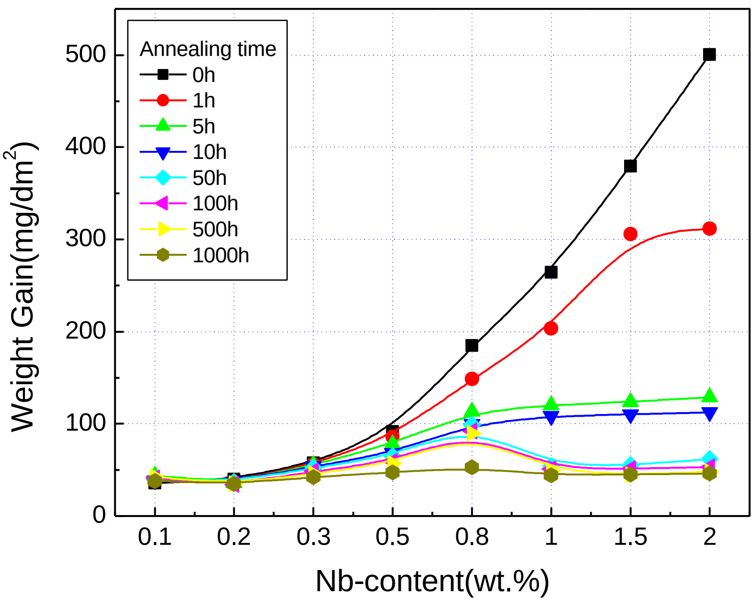


(a)

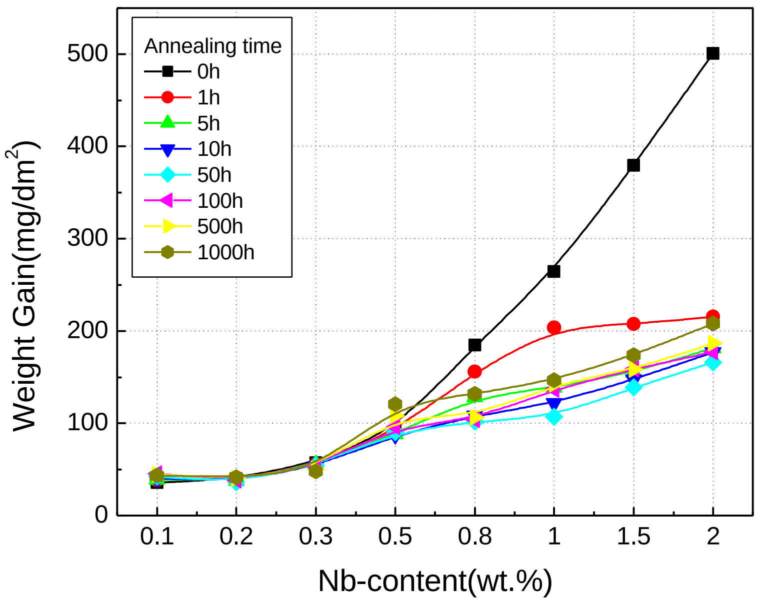


(b)

Fig.7 Corrosion behavior of annealing time vs weight gain on Zr-xNb alloys at 360℃ in water for 90 days;
(a) 570℃ annealing and (b) 640℃ annealing



(a)



(b)

Fig.8 Corrosion behavior of Nb-content vs weight gain on Zr-xNb alloys at 360℃ in water for 90 days;
(a) 570℃ annealing and (b) 640℃ annealing

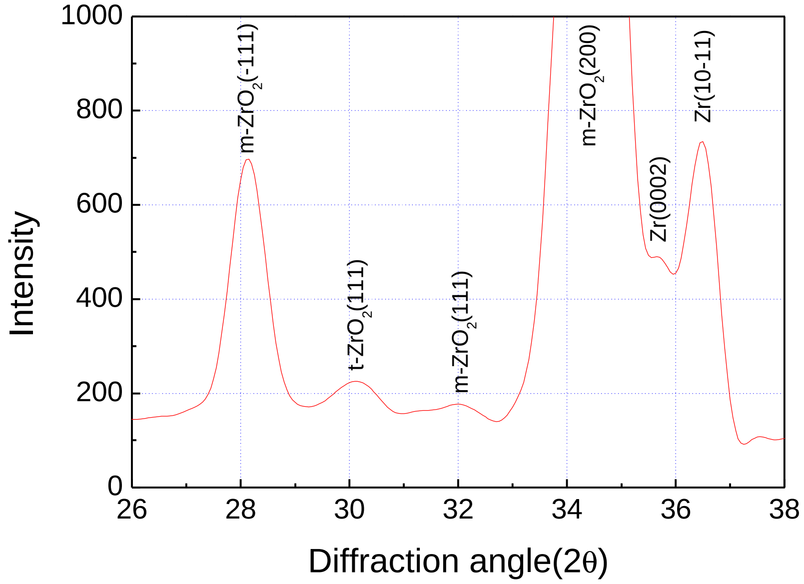


Fig.9 Diffraction pattern on zirconium oxide of Zr-1.5Nb alloy formed in water at 360℃ (570℃x 50hr annealing)

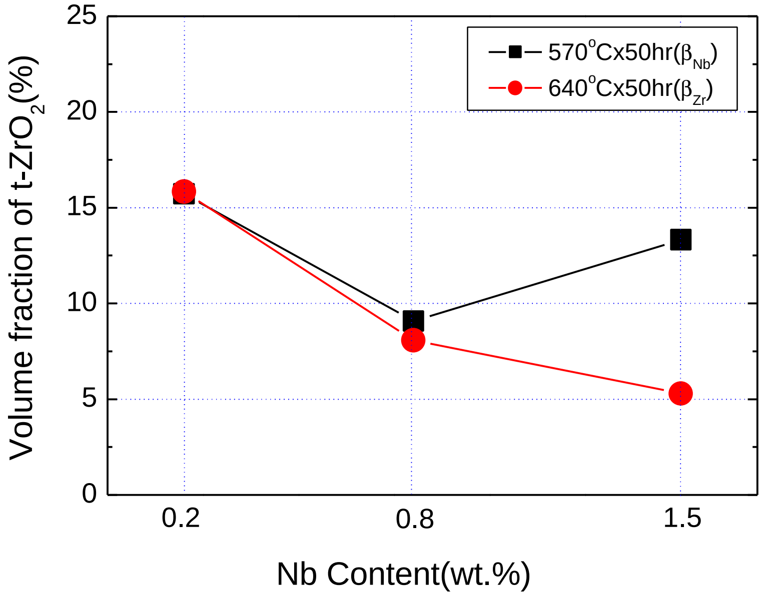


Fig.10 Volume fraction of tetra-ZrO_2 at equal weight gain of zirconium oxide at pre-transition (570&640℃x 50hr annealing)