

Zr-xNb 합금의 미세조직과 산화특성과의 상호관계 Correlation between Microstructures and Corrosion Characteristics of Zr-xNb Alloys

김현길, 김도훈

연세대학교

서울특별시 서대문구 신촌동 134

이경옥, 정용환

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 Nb 함량과 냉각속도를 달리한 Zr-Nb 합금에 대하여 미세조직과 산화특성과의 상호관계를 조사하기 위하여 수행되었다. 기지조직에 과포화 되어있는 Nb 함량이 많을수록 그리고 생성된 β_{Zr} 상의 면적분율이 증가할수록 산화가 빨리 일어나는 것으로 관찰되었는데, 동일 합금조성에서는 첨가된 Nb이 기지조직에 과포화 상태로 존재할 때가 β_{Zr} 상으로 생성되었을 때보다 내식성저하에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 부식 초기에는 미세조직 변화에 따라 부식속도도 다르게 나타났으나, 150일 부식시험 한 후에는 미세조직에 차이가 있음에도 불구하고 동일 합금조성에서는 유사한 부식속도를 갖는 것으로 관찰되었다. 상변태특성에 따른 미세조직 변화와 산화특성과의 상호관계를 조사한 결과, 고용되어있는 Nb의 농도가 마르텐사이트 변태시 생성되는 전위나 twin같은 내부구조 또는 소둔열처리시 생성되는 β 상보다는 Zr 합금의 산화속도를 제어하는데 있어서 더욱 지배적인 역할을 하는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the correlation between microstructure and oxidation characteristics of Zr-Nb alloy, the microstructural observation and oxidation test with the change of cooling rate from β phase and Nb content were performed. Corrosion resistance was deteriorated with increasing supersaturated Nb concentration in matrix and increasing area fraction of β_{Zr} phase. And it was observed that the amount of supersaturated Nb in matrix is more effective to the deterioration of the corrosion resistance than the amount of the β_{Zr} phase in the same alloy system. The oxidation rates after oxidation testing for 150 days were similar in all specimens having the same Nb content regardless of the different microstructure, which showed the different oxidation rate with microstructural change in the early stage of oxidation. Therefore, it is considered that the soluble Nb concentration in matrix would be a more dominant factor to control the oxidation resistance in Zr-Nb binary alloys than the β phase, precipitate, and internal microstructure such as twin, dislocation and plate.

1. 서론

원자력발전소의 핵연료피복관은 낮은 중성자 흡수성, 우수한 내식성 및 높은 기계적 강도 등의 특성이 요구되며, 현재 대부분의 원자력발전소에서는 Zr 합금이 핵연료피복관재료로 사용되고 있다. 그러나 원자력발전소의 가동조건이 경제성 향상을 목적으로 장주기·고연소도 운전 등으로 변함에 따라 기존의 핵연료피복관재료인 Zircaloy 합금의 산화문제가 심각히 대두되었으며, 이를 극복하기 위하여 핵연료피복관의 산화저항성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~3)}. 최근 국내외에서 개발되고 있는 대부분의 핵연료피복관용 신합금들의 경향을 보면 기존의 Zircaloy 합금에서와는 달리 내식성 향상을 목적으로 Nb이 첨가되는 추세이며, 이러한 Nb 첨가 Zr 합금은 첨가량과 열처리조건에 따라 내식성이 매우 민감하게 변하는 것으로 보고되고 있다^{4~9)}.

실제 핵연료피복관을 제조하기 위해서는 고온의 β 상영역에서 열처리한 후 급냉을 실시하고 이를 다시 400~600°C의 온도에서 중간열처리 및 최종열처리를 실시하게 된다. 이러한 열처리조건에 따라서 재료의 상변태 특성 및 석출물의 특성이 크게 변하게 되며, 이러한 특성의 변화가 핵연료피복관의 성능, 특히 내식성에 직접적인 영향을 미치는 인자로 작용하게 된다. 따라서 내식성이 우수한 Nb 첨가 Zr 합금의 개발을 위해서는 합금제조공정의 열처리조건의 변화에 의해 야기되는 상변태 특성을 정확하게 파악하는 것이 필수적이라고 판단된다.

기존의 Zircaloy 합금에 대한 상변태 특성 및 내식성에 관해서는 지금까지 많은 연구가 수행되었지만, 최근에 새롭게 대두되는 Nb 첨가 Zr 합금에 대해서는 이러한 연구가 아직까지 체계적으로 수행되지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 신합금 개발을 위한 기초연구로서 Zr-Nb 이원계 합금에 대하여 열처리에 따른 미세조직 변화를 관찰하고, 미세조직과 산화특성과의 상관관계를 알고자 하였다.

본 연구에서는 Nb의 첨가량을 체계적으로 변화시킨 합금에 대하여, Fig. 1에 나타난 Zr-Nb 상태도를 바탕으로, β 상영역으로부터의 냉각속도를 변화시켜 제조한 시편을 이용하여 냉각속도와 합금첨가량에 따른 상변태 특성을 조사하였으며, 이러한 미세조직적 특성과 산화특성과의 상호관계를 조사하였다. 또한, Nb 첨가량을 체계적으로 변화시킨 시편에 대하여 급냉 후 각각 β_{Nb} 및 β_{Zr} 상이 석출물로 생성되는 영역에서 열처리하여 이들 상이 차지하는 분율을 제어하였으며, 이들 시편에 대한 산화시험을 통하여 각 상의 부피분율에 따른 산화거동을 고찰하였다. 또한, 장기간 산화시험을 통하여 산화과정에서 발생하는 상변화와 산화거동을 조사함으로써 미세조직 변화에 따른 산화거동의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

합금의 제조는 99.9% 순도의 sponge Zr과 99.99% 이상의 고순도 Nb을 사용하여 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 용해하여 400g의 button형태로 제조하였다. 합금용해시 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하여 5회의 반복용해를 실시하였다. 제조된 button형태의 ingot에 대하여 650°C에서 60%의 압하율로 열간압연을 수행하였고, 그 후 3회에 걸쳐 각각 50%의 압하율로 냉간압연을 수행하여 최종 두께 약 1mm의 판재로 제작하였다. 각각의 냉간압연 후에는 진공열처리로를 이용하여 650°C의 온도에서 3시간동안 중간열처리를 수행하였다.

미세조직과 산화특성에 미치는 냉각속도의 영향을 조사하기 위하여 판재시편을 β 상영역

인 1020°C에서 30분 유지 후 수냉, 유냉 및 공냉의 세가지 방법으로 냉각시킨 후 미세조직을 관찰하였다. 또한, 수냉된 시편에 대하여 실제 제조공정에서 적용 가능한 온도인 570°C와 640°C에서 등온열처리한 후 열처리과정에서 발생하는 석출물 및 고용원소들의 변화를 조사하였다.

이와 같이 열처리된 시편에 대하여 SiC 연마지로 2400번까지 연마된 후 ASTM G2-88 절차에 따라 400°C steam (1500psi) 분위기의 autoclave에서 산화시험을 수행하였다. 각각의 합금의 산화거동을 평가하기 위하여 주기적으로 꺼내어 세척한 후 무게증가량을 측정하였다. 또한 열처리 전후의 시편에 대하여 광학현미경 및 투과전자현미경(TEM)을 이용한 미세조직 관찰 및 석출물 분석을 수행하였다. 광학현미경 관찰은 각각의 시료에서 압연방향에 수직인 단면을 채취하여 SiC 연마지 1200번까지 연마하고 HF (10vol.%) + HNO₃ (45vol.%) + H₂O (45vol.%)의 혼합용액에서 에칭한 후 편광현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. TEM 관찰용 시편은 약 70 μ m의 두께까지 기계적으로 연마한 후, ethanol (90vol.%) + perchloric acid (10vol.%)의 혼합용액에서 twin-jet polishing 방법으로 제작되었다. 석출물의 화학조성은 TEM에 부착된 EDS를 이용하였으며, 제 2상의 면적 분율은 TEM 사진으로부터 image analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 냉각속도에 따른 미세조직 및 산화특성의 변화

미세조직의 변화

Fig. 2는 Nb 첨가량 및 냉각속도에 따른 Zr-xNb (x=0.5, 1, 2, 3wt.%) 합금의 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. Zr 합금에서는 β 상영역으로부터의 냉각속도가 빠를 경우 β_{Zr} 상이 α' 상으로 무확산전단변태를 일으켜 마르텐사이트(Martensite) 조직을 형성하게 된다. 수냉 시편에서는 네가지 조성의 합금 모두 마르텐사이트 조직이 형성되었으며, Nb 첨가량이 증가할수록 lath의 길이와 폭이 미세해지는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 공냉시편의 경우에는 모든 합금조성에서 마르텐사이트 변태를 관찰할 수 없었다.

이상에서 설명한 미세조직을 더욱 명확히 구별하기 위하여 Zr-xNb (x=1.0, 3.0 wt.%) 합금에 대한 TEM 관찰 및 EDS 분석을 실시하였으며, Fig. 3은 이들 합금의 기지조직과 석출물에 대한 TEM 사진을 나타낸 것이다. 수냉의 경우 Zr-1.0Nb합금에서는 전위밀도가 매우 높고 쌍정이 없는 lath 마르텐사이트가 관찰되었으며, Zr-3.0Nb 합금에서는 쌍정이 우세한 plate 마르텐사이트가 관찰되었다. 이는 Zr-3.0Nb 합금의 경우 Nb의 첨가량이 증가함으로써 Ms 온도가 감소하여 변형이 일어나기 어려운 낮은 온도에서 마르텐사이트 변태가 진행되었기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 공냉의 경우는 두 합금 모두 밝은 띠모양의 기지조직과 어두운 선모양의 제 2상이 층상조직을 이루고 있는 것으로 나타났으며, EDS 분석결과 각각 α_{Zr} 과 β_{Zr} 인 것으로 확인되었다. β_{Zr} 은 Nb를 약 20wt.%정도 포함하는 상으로서 냉각과정에서 고용도 이상으로 존재하는 Nb이 공냉이라는 느린 냉각속도에 의해 확산·응집되어 형성된 것으로 판단된다. image analyser를 이용하여 계산한 β_{Zr} 상의 면적 분율은 1.0Nb 및 3.0Nb 합금에서 각각 8.6%와 23.8%로 Nb의 농도가 높을수록 증가하였다. 한편, 기지조직의 Nb 농도는 3.0Nb 합금이 1.0Nb 합금에서보다 약간 높았으나 모두 α_{Zr} 내의 Nb의 평형농도인 0.6wt.%에 가까

운 값을 나타내었다. 즉, 공냉시편의 경우 첨가된 대부분의 Nb는 기지조직에 과포화되지 않고 제 2상의 형태로 석출되었음을 의미한다. 이와는 반대로 수냉 및 유냉의 경우는 제 2상이 생성되지 않고 마르텐사이트 변태만 진행되었으므로 첨가된 대부분의 Nb는 기지조직에 과포화된 상태로 존재하게 되는 것으로 판단된다.

산화특성의 변화

Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0 wt.%Nb) 2원계 합금에 대하여 냉각속도 및 Nb 첨가량의 변화가 산화거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 400°C steam 분위기의 autoclave에서 산화시험을 수행하였다.

Fig. 4는 상기의 합금들에 대하여 냉각속도에 따른 산화거동을 나타낸 것으로, Nb의 첨가량이 증가하고 냉각속도가 빠를수록 내식성이 저하되는 것으로 나타났다. 하지만, Zr-0.5Nb 합금에서는 다른 합금들에서와는 달리 냉각속도에 관계없이 유사한 산화거동을 나타내었다. 이는 Zr-0.5Nb 합금의 경우 Nb의 농도가 고용도 이하이므로 첨가된 Nb는 냉각속도에 관계없이 모두 기지조직에 고용되며, 이러한 현상이 냉각속도에 관계없이 유사한 산화거동을 보이는 것과 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다.

Nb의 첨가량이 1wt.%이상인 경우에는 수냉한 시편의 경우가 공냉의 경우 보다 무게증가량이 높은 것으로 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이, 수냉의 경우에는 Nb의 첨가량이 고용도 이상임에도 불구하고 빠른 냉각속도로 인해 첨가된 Nb이 대부분 기지조직에 고용되지만, 공냉의 경우는 약 20wt.%Nb를 포함하는 β_{Zr} 상이 생성되며, 이와함께 기지조직의 Nb의 농도도 감소한다. 따라서 기지조직의 Nb 농도는 공냉의 경우가 수냉의 경우보다 낮아지게 된다. Nb 첨가 Zr 합금에서는 Nb이 과포화될 경우 산화속도가 증가하는 것으로 알려져 있으며⁴⁾, 본 연구에서도 수냉시편이 공냉시편보다 무게증가량이 높은 것은 Nb이 빠른 냉각속도로 인해 기지조직에 과포화되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 공냉시편에서는 일반적으로 내식성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려진 β_{Zr} 상⁵⁾이 다량 포함되어 있음에도 불구하고 수냉시편보다 우수한 내식성을 나타내었으며 이는 기지조직내의 Nb 양이 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 Nb 첨가 Zr 합금의 산화특성은 과포화된 Nb의 양에 의해 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 5의 (a)는 수냉시편에서 Nb의 첨가량에 따른 기지조직내의 과포화된 Nb의 양을 예측하여 나타내었으며, 그에 따른 무게증가량도 함께 나타내었다. 수냉과 같이 빠른 냉각속도 조건에서는 첨가된 대부분의 Nb이 기지조직에 과포화되며, 첨가량이 증가할수록 과포화 Nb의 양도 증가한다. 따라서 냉각속도가 빠를 경우, Nb의 첨가량이 증가할수록 내식성이 감소하게 되는 것으로 판단된다.

한편, Fig. 5의 (b)는 공냉시편에서 Nb의 첨가량에 따른 β_{Zr} 상의 상대적인 양과 무게증가량을 나타내었다. 공냉의 경우 느린 냉각속도로 인해 첨가된 대부분의 Nb이 β_{Zr} 상으로 석출되며 첨가량이 증가할수록 β_{Zr} 상의 분율도 증가하게 되며, 이때 기지조직의 Nb의 농도는 첨가량에 관계없이 일정할 것으로 예측된다. Fig. 5의 (b)에서 보는 바와 같이, 공냉시편의 경우에는 수냉 시편의 경우와는 달리 기지조직의 Nb 농도는 첨가량에 관계없이 일정하지만 내식성은 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 석출상인 β_{Zr} 상의 분율이 증가하여 생긴 결과라고 판단된다.

Nb의 고용도와 함께 석출물들도 Zr 합금의 산화특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 특히 β_{Zr} 상의 분율이 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고되어 있다⁵⁾.

따라서 Nb 첨가 Zr 합금의 산화특성은 고용된 Nb의 양에 의해 큰 영향을 받지만, 고용된 Nb의 양이 일정할 경우에는 β_{Zr} 상이 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 확인되었다.

3.2. 산화시험에 따른 미세조직 및 산화특성의 변화

미세조직의 변화

본 연구에 사용된 합금의 산화특성은 약 60일까지의 산화초기단계에서는 냉각속도에 따라 내식성이 큰 차이를 나타내었으나, 60일 이후로 산화시간이 경과함에 따라 그 차이가 차츰 줄어들면서 산화특성에 미치는 냉각속도의 영향이 감소하는 경향을 보였으며, 산화시험 종료시점인 150일 후에는 4종의 합금 모두에서 산화특성에 미치는 냉각속도의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 냉각속도를 변화시켜 제조한 Zr-xNb (x=1.0, 3.0 wt.%) 합금에 대하여 400°C steam 분위기의 autoclave에서 150일 동안 산화시험 한 후 미세조직의 변화를 TEM 으로 관찰한 것이다. 산화시험 전의 미세조직과 비교하여 보면, 수냉시편에서는 상당한 전위밀도의 감소가 관찰되었고, α' needle 경계부위나 twin 경계부위 그리고 3.0Nb 합금에서는 일부 기지조직 내부에서도 산화시험 전에는 관찰되지 않았던 미세한 석출상이 관찰되었다. β -quenched Zr-2.5Nb 합금을 시효처리하면 twin 이나 α' 경계에서 석출물이 생성되는 것으로 보고되어 있으며⁸⁾ 본 실험에서도 기지조직보다 α' needle 이나 twin 경계부위에서의 석출이 더 우세한 것으로 관찰되었다. Sabol 등¹⁶⁾은 β -quenched Zr-2.5Nb 합금을 400°C에서 열처리하면 β_{Nb} 상이 석출된다고 보고하고 있는데, 본 연구에서도 관찰된 석출상에 대한 EDS 분석결과 β_{Nb} 상임이 확인되었다. 한편, 공냉시편의 경우 기지조직의 Nb 농도는 평형농도에 가까운 값으로 산화시험 전과 유사했으나 산화시험 전에 연속적으로 존재하던 β_{Zr} 상들이 분해되고 있는 것이 관찰되었으며, 분해상에 대한 EDS 분석결과 β_{Nb} 상으로 확인되었다. β_{Zr} 상은 400~600°C의 온도구간에서 열처리하면 $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ 상으로 분해되는 것으로 보고되어 있으며^{8,9)} 본 연구에서도 400°C steam 분위기에서 장시간(150일) 산화시험의 영향으로 인해 이러한 분해가 일어난 것으로 판단된다.

산화특성의 변화

Fig. 7(a)와 (b)는 각각 60일과 180일 동안 부식시험한 data로서 냉각속도에 따른 부식초기와 부식종료 시점의 부식거동을 비교해 놓은 그림이다. 이미 Fig. 4에서 살펴본 바와 같이 약 60일까지의 부식 초기단계에서는 냉각속도에 따라 내식성에 큰 차이를 보이고 있었다 (Fig. 7(a)). 그러나 60일 이후로 부식시간 경과에 따라 그 차이가 차츰 줄어들기 시작하면서 부식특성에 미치는 냉각속도의 영향이 감소하는 경향을 보이더니 부식종료 시점인 150일 후에는 2종의 동일조성의 합금 모두에서 냉각속도에 따른 부식거동이 유사하게 나타났다 (Fig. 7(b)). Fig. 6에서 살펴본 바와 같이, 400°C의 온도에서 장시간 부식시험을 진행시킴에 따라 공냉시킨 시편에서는 β_{Zr} 상의 ($\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$) 상으로의 변태가 이루어졌으나 기지조직 내의 Nb 함량이나 전위밀도 등에는 큰 변화가 없었다. 그러나 수냉시킨 시편에서는 부식시험 동안에 상당한 전위밀도의 감소를 보였으며, β_{Nb} 상을 형성시키면서 기지조직 내의 Nb 농도는 평형농도에 가까운 값을 나타내었다.

이와같이 산화초기에 나쁜 내식성을 보이는 수냉시편도 기지조직에 과포화 되어있던 Nb이 400°C steam 분위기에서 장시간 산화시험 동안 α' needle 경계와 twin 경계부위에 β_{Nb} 상으로 석출되면서, 동일 조건에서 산화시험한 동일 조성의 공냉시편과 최종적으로는 β_{Nb}

이라는 동일 석출상으로서의 변태가 이루어졌으며, 나쁜 내식성의 주된 원인으로 보고⁴⁾되어 있는 기지조직에 과포화 되어있는 Nb의 농도 또한, 두 냉각조건 모두, 평형농도에 가까운 값으로 만들었는데 이러한 미세조직 상의 변화가 Fig. 7(b)와 같은 결과를 야기시킨 것으로 판단된다.

3.3. 석출물특성에 따른 산화특성의 변화

Nb 첨가량을 체계적으로 변화시킨 시편에 대하여 급냉 후 각각 β_{Nb} 및 β_{Zr} 상이 석출물로 생성되는 영역에서 열처리하여 이들 상이 차지하는 분율을 제어하였으며, 이들 시편에 대한 산화시험을 통하여 각 상의 부피 분율에 따른 산화거동을 고찰하였다

Fig. 8은 각각 β_{Nb} 상이 석출되는 570°C와 β_{Zr} 상이 석출되는 640°C에서 열처리한 시편의 석출물특성을 나타낸 것이다. Nb이 고용도보다 매우 작은 0.1Nb합금의 경우, 두 열처리조건에서 Zr_3Fe 석출물들이 결정입계에서 주로 관찰되었다. Fe는 합금원소로서 첨가되지는 않았지만, 본 연구에서 사용된 Zr은 불순물로서 Fe를 약 420ppm 정도 포함하고 있고, Zr에 대한 Fe의 고용도가 매우 낮기 때문에 이러한 불순물 Fe로 인해 Zr_3Fe 석출물들이 형성되는 것으로 판단된다.

또한, Nb의 첨가량이 고용도 근처인 0.5Nb합금의 경우에는 $Zr(Nb,Fe)_2$ 석출물들이 관찰되었고, Nb의 첨가량이 고용도보다 매우 높은 1.0Nb합금 및 3.0Nb합금에서는 $Zr(Nb,Fe)_2$ 석출물들과 함께 570°C의 경우는 β_{Nb} 상이, 640°C의 경우는 β_{Zr} 상이 주로 석출되는 것으로 관찰되었다. 한편, 570°C에서 열처리한 경우 β_{Nb} 상이 석출되는 영역임에도 불구하고 β_{Zr} 상도 함께 관찰되었으며, 이는 열처리조건이 평형상인 β_{Nb} 상이 석출되기에는 충분하지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9는 열처리 조건에 따른 Zr-xNb합금의 산화거동의 변화를 나타낸 것이다. 합금의 산화속도는 Nb의 첨가량과 열처리조건에 따라 매우 다르게 나타났으며, Fig. 8에서 관찰된 석출물의 특성에 따라 크게 세가지 영역으로 나누어 질 수 있다. 첨가된 Nb이 모두 고용되는 A영역에서는 합금의 무게증가량이 열처리 조건에 관계없이 유사한 것으로 나타났으며, 조금 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, Nb의 첨가량이 고용도 근처인 B영역에서는 Nb의 첨가량이 증가할수록 무게증가량도 증가하는 것으로 나타났고, 640°C에서 열처리한 시편의 무게증가량이 더 크게 나타났다. 이 영역에서의 석출물은, Fig. 8에서 보는 것과 같이, 주로 $Zr(Nb,Fe)_2$ 석출물인 것으로 관찰되었으며, Nb의 첨가량이 증가할수록 석출물의 양도 증가하였다. 따라서 $Zr(Nb,Fe)_2$ 석출물의 양이 증가할수록 합금의 내식성은 감소하는 것으로 판단된다. 한편, C영역에서는 열처리조건에 따라 매우 상반된 산화특성을 나타내었으며, β_{Zr} 상이 형성될 경우는 무게증가량이 크게 증가한 반면, β_{Nb} 상이 석출된 경우에는 무게증가량이 현저히 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 Nb 첨가 Zr 합금의 내식성은 석출물 특성에 의해 크게 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 특히 β_{Zr} 상은 내식성에 매우 나쁜 영향을 미치는 것으로 나타난 반면, β_{Nb} 상이 석출될 경우 합금의 내식성은 현저하게 향상되는 것으로 확인되었다. 그러나, β_{Nb} 상의 분율이 증가하여도 합금의 내식성은 크게 변하지 않는 것으로 나타났으며, 이는 고용된 Nb의 양이 일정한 것과 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다. 따라서 β_{Nb} 형성이 내식성 향상에 주된 원인이라기 보다는 β_{Nb} 상 형성에 의해 기지조직에 과포화된 Nb의 양의 감소되었기 때문에 내식성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

냉각속도와 Nb 첨가량에 따라 산화거동에 큰 차이가 나타났는데 이를 Nb 함량과 냉각속도에 따른 미세조직과 연관지어 보면, 생성된 β_{Zr} 상이 많을수록 그리고 기지조직에 과포화되어있는 Nb 함량이 많을수록 산화가 빨리 일어나는 것으로 관찰되었다. 마르텐사이트 조직이나 Widmanstätten 조직을 갖는 Zr 합금을 소둔열처리하면 β_{Zr} 상이나 β_{Nb} 상이 형성되며, β_{Zr} 상은 공석온도(610°C) 이상에서 형성되고 β_{Nb} 상은 공석온도 이하에서 장시간 유지시킴으로써 생성되는 것으로 나타났다. 이러한 β 상의 생성은 Zr 합금의 내식성에 크게 영향을 미치는 것으로 조사되었는데 Nb 첨가 Zr 합금에서 β_{Zr} 의 형성은 내식성을 감소시키는 결과를 가져오지만 β_{Nb} 의 형성은 내식성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 상변태특성에 따른 미세조직 변화와 산화특성과의 상호관계를 조사한 결과, 고용되어있는 Nb의 농도가 마르텐사이트 변태시 생성되는 전위나 twin같은 내부구조 또는 소둔열처리시 생성되는 β 상보다는 Zr 합금의 산화속도를 제어하는데 있어서 더욱 지배적인 역할을 하는 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부의 연구 개발사업 중 “지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제”의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227
2. J. P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquer and J. Senevat, Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 405
3. K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada and S. Hagi, Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 318
4. V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor Environments, Portland, Oregon, Sept. 11-15 (1989) 262
5. V. F. Urbanic and M. Griffith, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 641
6. G. P. Sabol, R. J. Comstock, U. P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525
7. S. Banerjee, S. J. Vijayakar, R. Krishnan, J. Nucl. Mat., 62 (1976) 229
8. S. A. Aldridge and B. A. Chedle, J. Nucl. Mat., 42 (1972) 32
9. M. T. Javanovic, Y. Ma, R. L. Eadie, J. Nucl. Mat., 244 (1997) 141
10. D. Stewart. B. A. Hatt, J. A. Roberts, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1081
11. C. E. L. Hunt, P. Niessen, J. Nucl. Mat., 38 (1971) 17
12. G. P. Sabol, J. Nucl. Mat. Vol. 34 (1970) 142~150

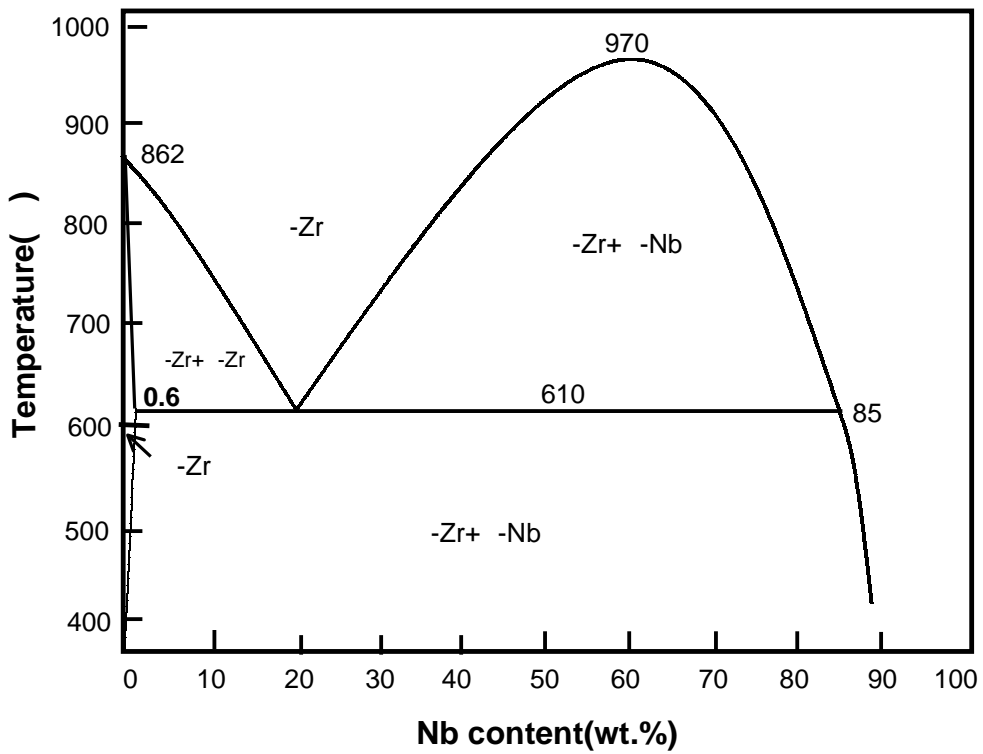


Fig. 1. Phase diagram of Zr-Nb alloy by Lundin & Cox

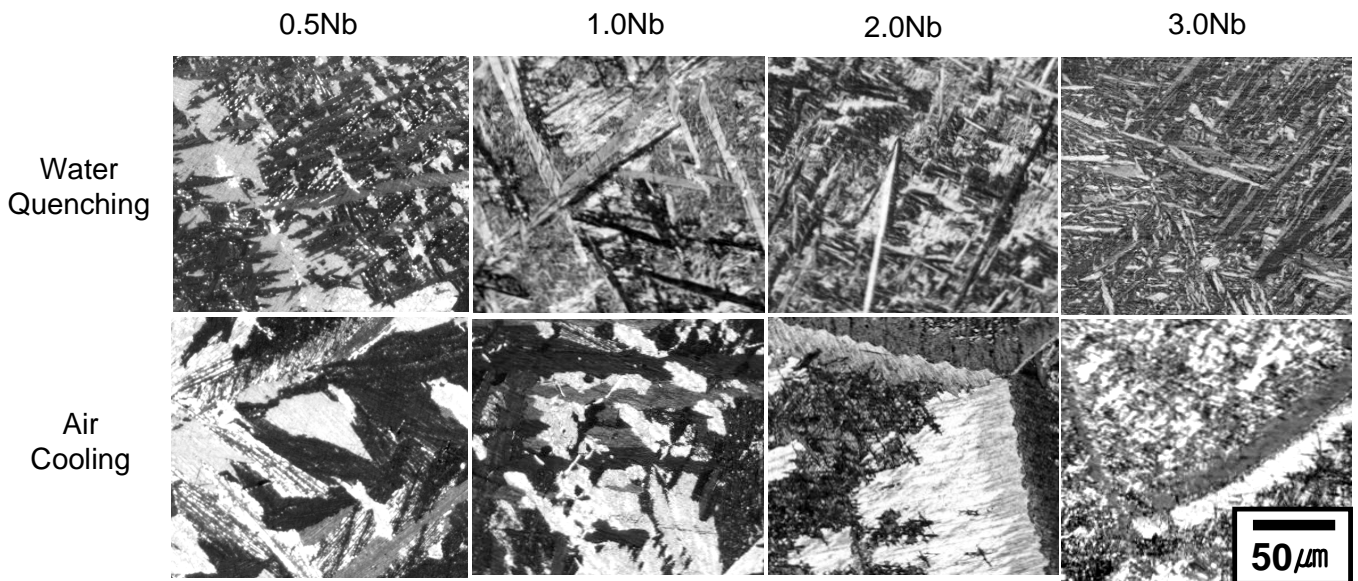


Fig. 2. Optical microstructure of beta-quenched Zr-xNb alloys

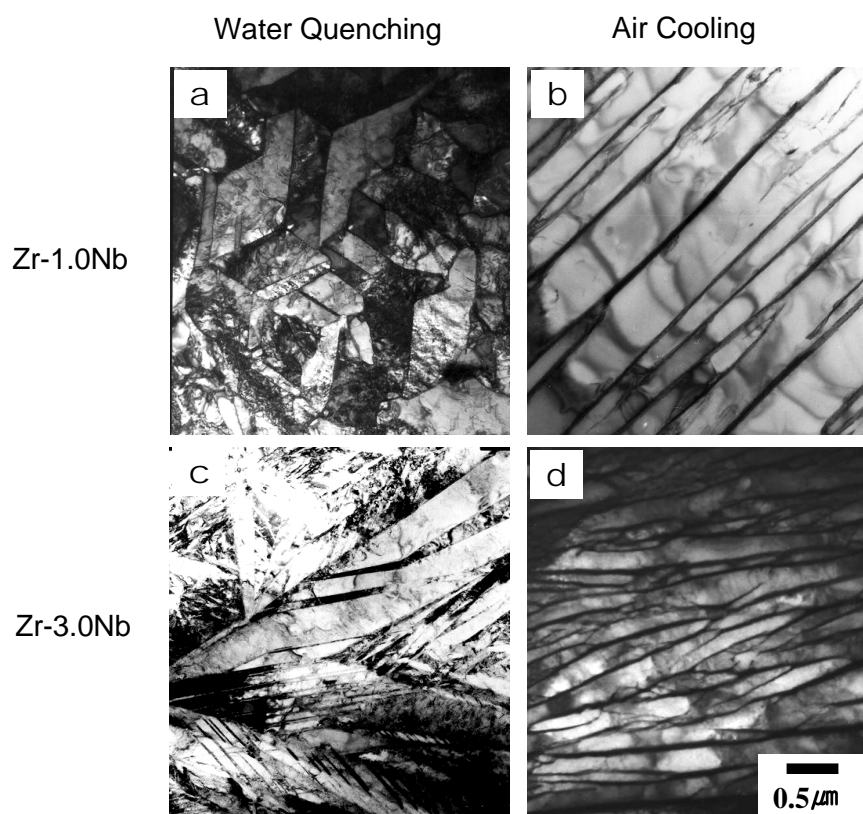


Fig. 3. TEM micrographs of Zr-xNb alloy with cooling rate

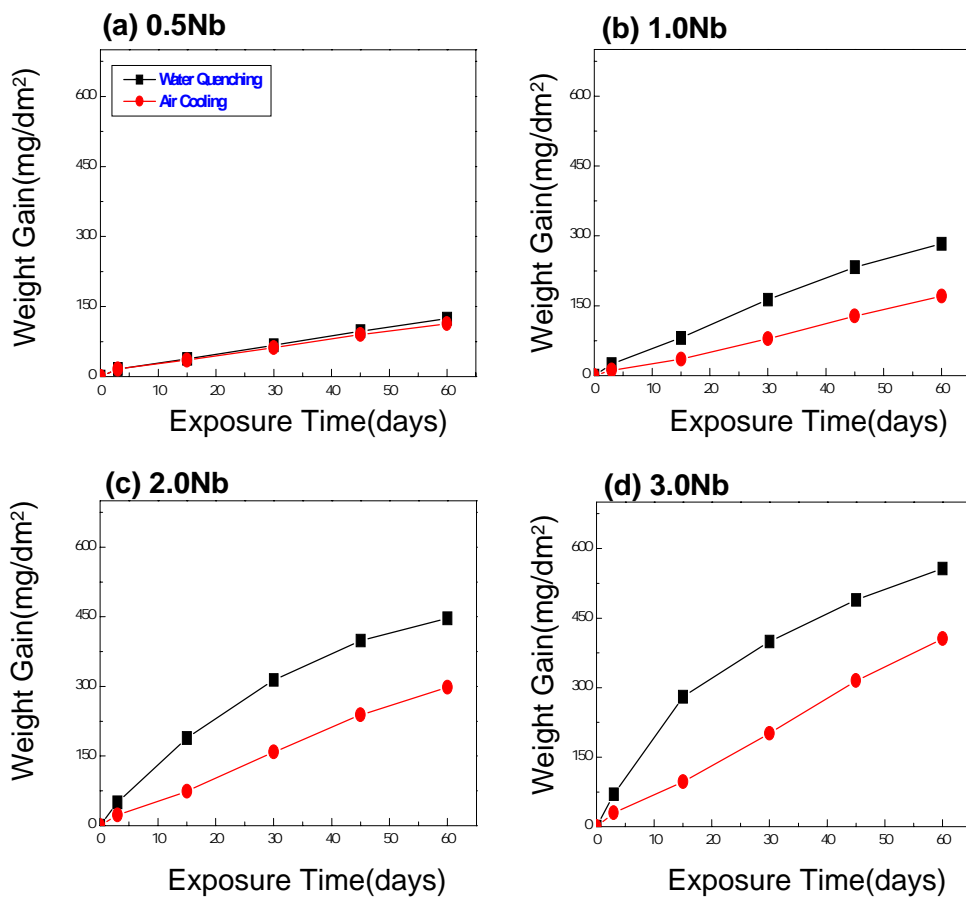
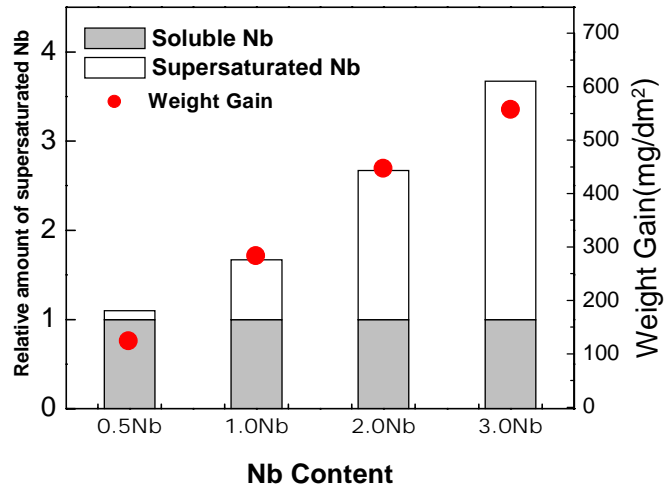
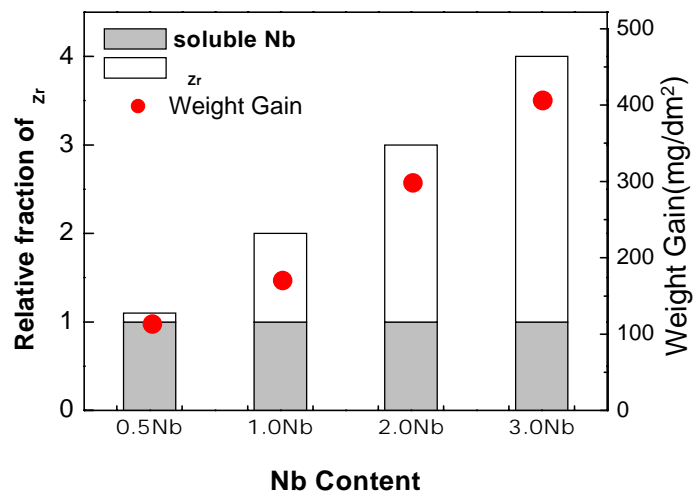


Fig. 4. Corrosion behavior of beta-quenched Zr-xNb alloys in steam at 400 °C



(a) Water-quenched specimen



(b) Air-cooled specimen

Fig. 5. Weight Gain vs. expected supersaturated Nb and relative fraction of Zr for Zr-xNb alloys.

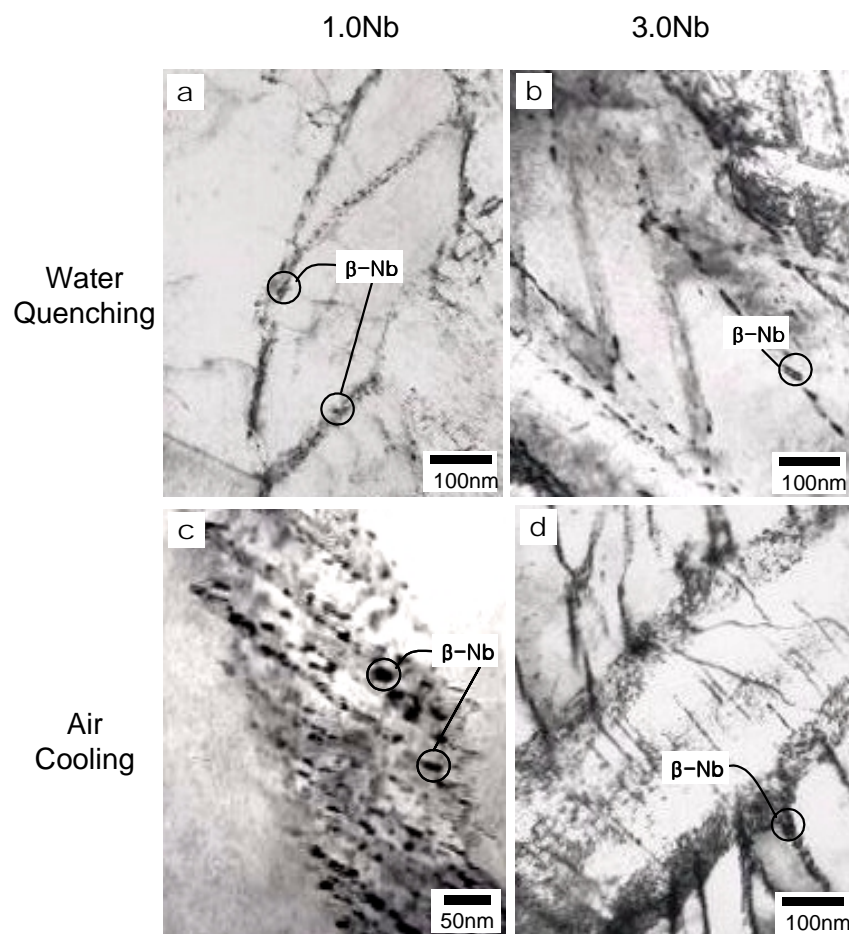
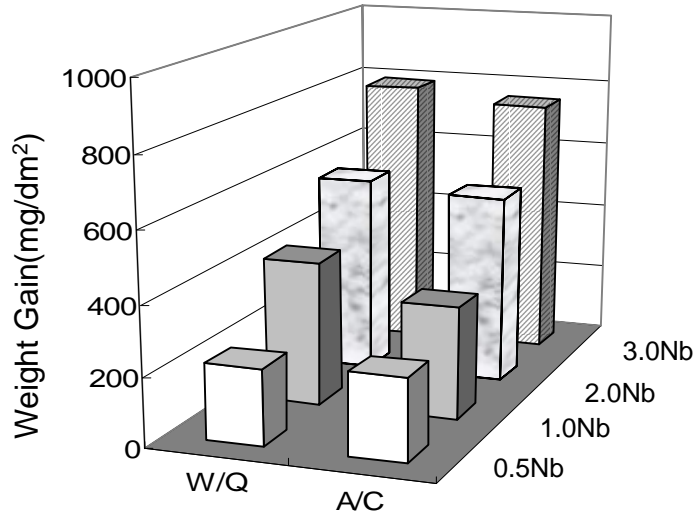
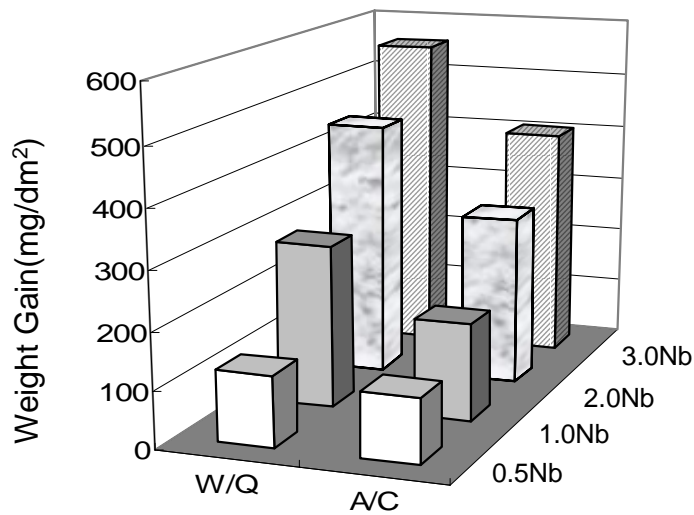


Fig. 6. TEM microstructures of Zr-xNb alloys after corrosion test at 400°C for 180days.



(a) after 60days



(b) after 150days

Fig. 7. Relationship between cooling rate, Nb content and corrosion weight gains in steam at 400°C for 60days(a) and 150 days(b) (W/Q : water quenching, A/C : air cooling)

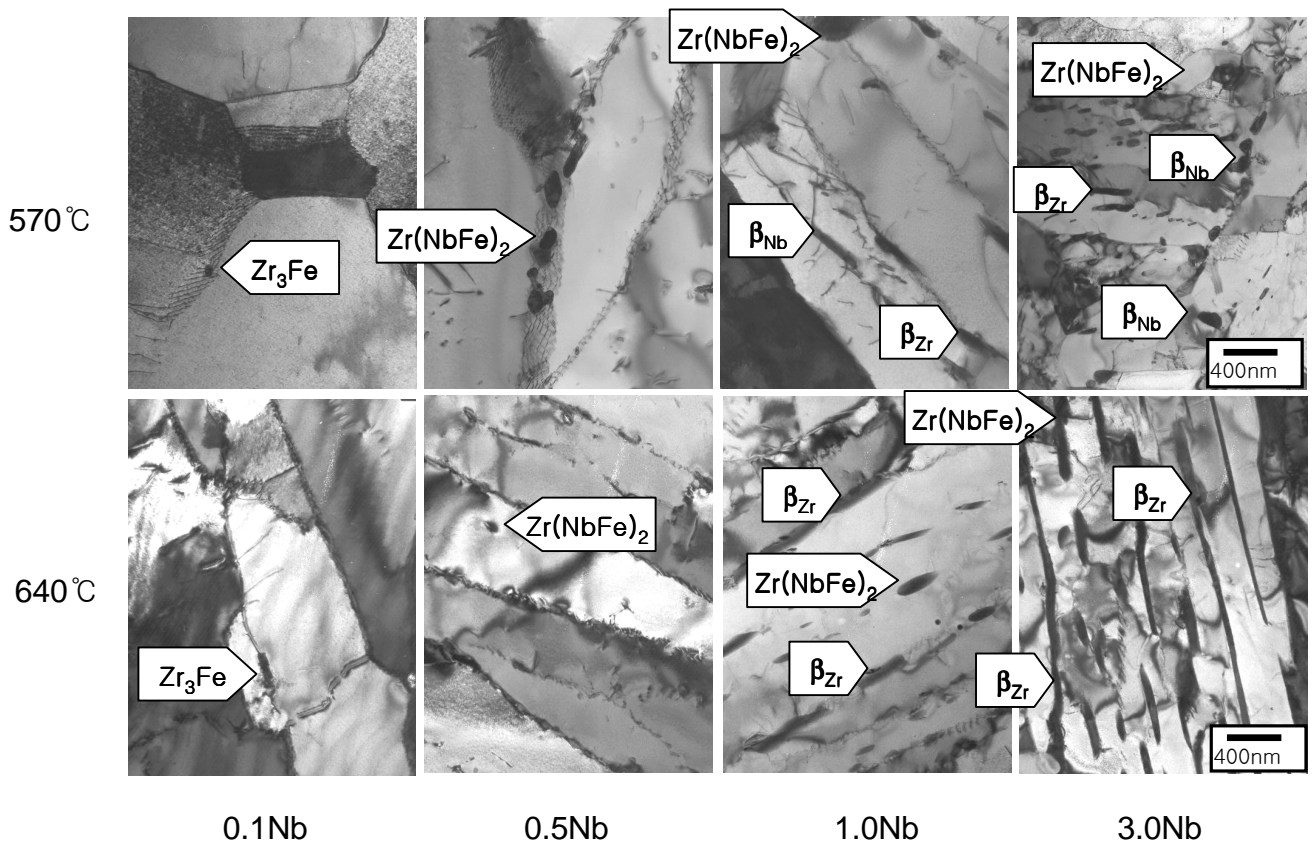


Fig. 8. TEM microstructures of Zr-xNb alloys annealed at 570°C for 500h and 640°C for 10h.

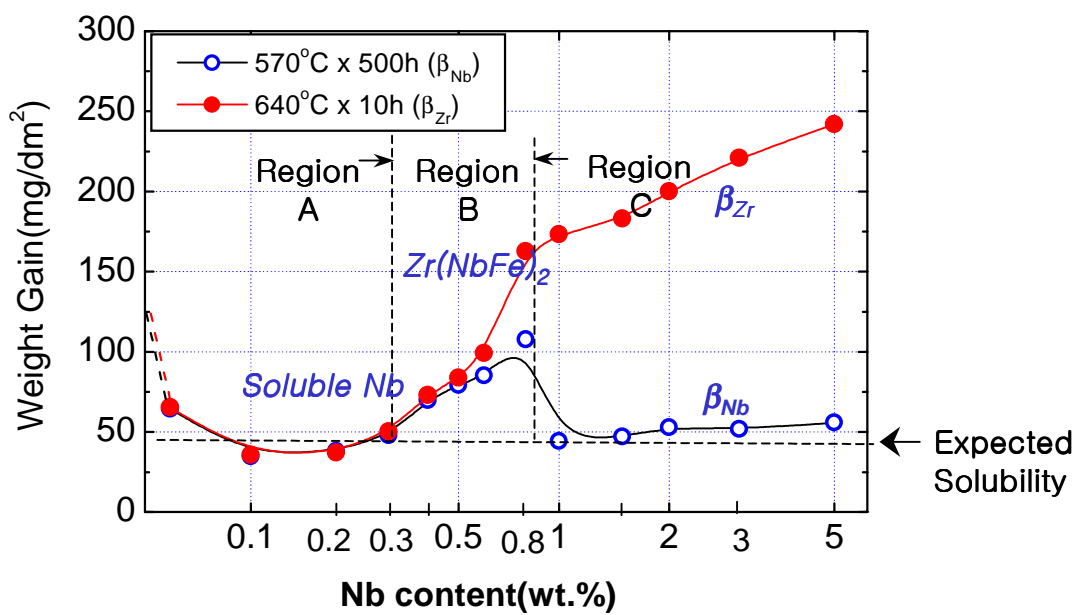


Fig. 9. Weight Gain of Zr-xNb alloys with Nb contents