'2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-Nb 2원계 합금의 $(\alpha+\beta)/\beta$ 상 경계 규명

A Determination of the $(\alpha+\beta)/\beta$ Phase Boundary on Zirconium-Niobium Binary System

김윤선, 홍순익
충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

김현길, 백종혁, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구는 원자로 내의 핵연료 피복재 및 구조재로 사용하기 적합한 새로운 Zr합금을 개발하기 위한 연구의 일환으로서 Zr-xNb 2원계 합금의 정확한 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary를 규명하여 새로운 핵연료 피복관 재료의 합금설계와 최적 가공조건의 수립을 위한 기초자료로 이용하고자 수행하였다. 산소와 Fe를 700ppm 정도 함유하는 시편에 대해 1000℃ β-quenching을 실시한 다음 DSC 분석데이터를 기준으로 900℃에서 945℃까지의 온도에서 168시간 등온열처리를 실시하였다. 그 후 광학현미경과 TEM을 이용하여 미세 조직을 관찰하였으며 XRD 및 경도를 측정하였다. 그 결과 β-quenching 한 Zr-xNb 2원계 합금은 5Nb까지 martensite 조직이 생성되었고, Nb량이 증가함에 따라 martensite 생성시 plate의 폭은 작아지고 martensite 조직도 lath martensite에서 twin martensite 조직으로 변하였다. 그러나 10Nb와 20Nb에 대해서는 quenching 후에 martensite 조직이 나타나지 않고 순수 β_{Zr}상이 생성되는 것으로 관찰되었다. 또한 각각의 온도에서 등온열처리한 조직 역시 β-quenching한 조직에서와 마찬가지로 Nb량이 증가할수록 조직이 미세해졌으며 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary는 DSC, 조직학적 관찰 및 경도측정 결과를 종합하여 확인해본 결과, Nb 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 순 Zr에서 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태온도는 930±5℃임을 알 수 있었다.

Abstract

$(\alpha+\beta)/\beta$ phase boundary of Zr-xNb binary alloy system was examined to develop the optimal manufacturing process for advanced nuclear fuel cladding tube. For the beta quenched Zr-xNb alloys containing 700ppm O and 700ppm Fe, isothermal heat treatment was conducted for 168 hours in the temperature range of 900℃ to 945℃. In the beta quenched Zr-xNb binary alloy, martensitic structure was formed up to Nb content of 5wt.%. It was found that, with increasing Nb contents, the plate width decreased and lath martensite was transformed to twin martensite. In Zr-10Nb and Zr-20Nb alloys, β_{Zr} formed after quenching without martensitic transformation and the microstructure got fined with increasing Nb contents. Based on the results from DSC, optical microstructure and hardness, it was found that $(\alpha+\beta)/\beta$ phase boundary temperature decreased with increasing Nb contents and $\alpha \rightarrow \beta$ transformation temperature of pure Zr was about 930±5℃.

1. 서 론

Zr 합금은 중성자 흡수 단면적이 적고 고온에서 강도와 크립 특성 및 내식성 등이 우수하여 오랫동안 원자로내의 핵연료 피복재 및 구조재로 사용되고 있다[1]. 특히, 피복관 재료의 내식성 및 기계적 특성 향상을 위한 많은 연구결과 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금은 현재까지 원자로의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용되고 있다. 그러나 최근 원자력 발전소의 가동 조건이 자원의 효율적 이용과 경제적 측면에서 장주기, 고연소도 운전, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH운전 및 가동온도의 상승 등으로 운전조건이 가혹해짐에 따라 기존 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4계 합금은 고온에서 장시간 유지되는 새로운 원전의 가동조건에서 견디기 어려운 상황으로 전개되고 있다. 따라서 새로운 Zr 계 합금 개발이 필수적인 상황이며 서구 원전 선진국을 중심으로 Zr 계 합금의 내식성 및 기계적 특성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 개발되고 있는 핵연료 피복관용 신합금의 경향을 보면, 러시아에서 사용하던 Zr-1Nb 합금과 Zircaloy-4계 합금을 기본으로 하여 개발하고 있는 추세로 특히, 미국 Westinghouse사의 Zirlo(Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe), 일본의 NDA(Zr-0.1Nb-1.0Sn-0.27Fe-0.16Cr) 그리고 프랑스의 M5(Zr-1Nb)등이 대표적이라 할 수 있다. 이와 같이 핵연료 피복관용 Zr 신합금들은 Zircaloy-4에는 없던 Nb 원소를 0.1~1Nb 첨가하여 내식성 및 기계적 특성을 향상시키고 있다.

그러나 Nb이 첨가된 고순도 Zr 2원계 합금의 일반적인 상태도는 많은 연구자들에 의해 이미 연구가 이루어졌으나[2)3)6)] , 상용 피복관 제조시 사용되는 재료인 sponge Zr에 Nb이 첨가될 경우 실제적인 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary와 고용한도의 규정은 아직 정확히 밝혀지지 않고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 sponge Zr을 사용하여 Zr-xNb 2원계 합금에서 DSC분석, 미세조직, 경도값 등의 변화를 관찰하여 Zr-xNb의 정확한 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary를 우선적으로 규명함으로써 Nb이 첨가된 새로운 핵연료 피복관 재료의 합금설계와 최적가공조건 수립을 위한 기초자료로써 이용하고자 한다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서는 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary를 관찰하기 위하여 sponge을 사용해 Zr-xNb 합금(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 2, 5wt.%)을 제조하였다. 합금 제조에는 약 700ppm의 산소 및 Fe의 성분이 포함된 sponge Zr과 99.9% 이상의 순도를 지닌 Nb이 사용되었다. 이들 합금은 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법으로 용해하여 300g의 button 형으로 melting 하였다. 이와 같이 제조된 ingot은 합금조성의 균질화를 위하여 β상 영역인 1050℃에서 30분간 용체화 처리를 하였다. 이때 과도한 산화방지를 위하여 두께 1mm의 스테인레스 판재로 시편을 cladding 하였으며 가열 후 바로 물에 quenching하였다. 균질화 처리 후 ingot은 70% 압하율로 열간압연(700℃, 30min)을 실시하였고 다시 50%의 압하율로 냉간압연을 2회 실시하였다. 이때 냉간압연 중 도입된 조직의 응력을 제거하기 위하여 압연중간에 600℃의 진공 열처리로에서 2시간 동안 중간열처리를 실시하였다.

이들 판재로부터 등온열처리를 실시하기 전에 5mm×5mm의 크기로 시편을 각 조성별로 채취한 후 표면을 SiC 연마지 220번으로 grinding하였다. 이렇게 준비된 시료를 이용하여 초음파세척 후 Ar 분위기에서 5℃/min의 승온 속도로 DSC를 이용하여 ($\alpha+\beta$)/β의 boundary 온도를 확인하였다. 그리고 약 1cm×1cm의 크기로 가공된 시편은 미세 조직의 구조를 알아보기 위하여 quartz capsule에 진공 봉입하여 1000℃의 β-quenching(1000℃/sec.이상의 cooling rate) 후 DSC 실험 결과를 기준으로 표 1과 같은 조건으로 열처리하였다.

이와 같이 열처리된 시편에 대하여 시료의 압연방향 수직 단면을 관찰 할 수 있도록 시편을 채취하여 열간 mounting 후 SiC 연마지를 이용하여 2000번까지 polishing하였다. ethching은 HF 10% + HNO_3 45% + H_2O(distilled water) 45%의 수용액을 이용하여 swab etching 하였다. 이때의 미세 조직은 편광 현미경을 이용하였으며 모든 사진의 배율은 100배로 하였다. 이렇게 관찰한 시료는 경도측정에 그대로 이용하였다.

열처리 조건 및 조성에 따라 변하는 상의 결정구조는 XRD를 이용하여 분석하였고 이 시편은 그대로 β-quenching 한 시편 및 등온열처리 시편 조건의 하부 조직의 변화와 석출물의 유무를 정확히 파악하고자 투과전자현미경(TEM)에 이용하였다. TEM용 시편은 약 70㎛까지 기계적 연마를 실시한 다음 methanol(90%)과 perchloic acid(10%)의 혼합용액에서 약 -40℃ 온도에서 12V의 전압을 걸어 twin-jet polishing 하여 박판의 시료로 준비하였다. 사용된 장비는 JEOL사의 200keV용량의 TEM이었으며 석출물의 화학적 성분분석에는 TEM에 부착된 EDS를 사용하였다. 경도 측정은 광학현미경(OM)에 사용된 시편을 그대로 이용하였다. 이때의 하중은 200g, 유지시간은 5초로 하였으며 경도 값의 오차를 줄이고자 좌우로 넓게 퍼진 Knoop Indentor를 사용하였다. 경도 값은 모든 시편에 대해 동일하게 15회씩 측정하여 최대·최소 값을 제외한 13개 값의 평균으로 결정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 β-quenching 한 시편의 Nb 함량에 따른 미세 조직 및 경도의 변화

Zr-xNb 2원계 합금의 시편은 등온열처리를 실시하기 전에 β-quenching 후 Nb 함량에 따라 미세 조직의 변화와 경도 등을 측정 관찰하였다. 그림 1은 β-quenching 후 광학현미경을 이용하여 관찰한 미세 조직의 변화이다. 그림에서 보여지는 것처럼 0.2Nb까지 즉, Nb 함량이 낮게 첨가된 경우에는 Yang와 Bangaru 등의 보고에서처럼 non-martensite 혹은 massive 변태의 양상이 나타났다[4)5)]. 그러나 Nb의 함량이 0.2Nb 이상이 되면 Nb의 함량이 증가함에 따라 martensite 조직이 크게 미세화 되었으며 5Nb에서는 전형적인 twin martensite 구조를 확인할 수 있었다. 이러한 양상은 변태온도와 관련이 있는 것으로 Nb의 함량이 낮은(0.2Nb까지)경우 변태온도가 높아 확산이 수반되는 massive 변태가 나타난 것으로 추정되며, Nb 함량이 0.3~0.6%인 합금의 경우에는 martensite 변태가 일어났는데, 이 경우는 Ms 점이 비교적 높기 때문에 lath martensite가 생성되고 Nb이 0.8%이상에서는 Ms point가 낮아서 martensite 변태시 twin 생성이 용이하기 때문에 주로 twin martensite가 생성되었을 것으로 예상된다. 그러나 이들 조직이 massive인지, lath martensite인지, twin martensite인지는 광학 조직사진으로 구분이 어렵다. 따라서 β-quenching된 시편의 미세

조직을 더 자세히 살펴보고자 TEM 관찰을 실시하였다. 그림 2는 β-quenching한 시편의 TEM 사진이다. Nb의 함량에 따라 martensite의 거동이 다르게 나타났으며 Nb의 함량이 증가할수록 martensite 거동에 따라 조직이 매우 미세해졌다. 즉, 1Nb 합금까지는 slip martensite를 형성하고 있는 반면 2Nb와 5Nb에서는 twin martensite를 형성하였다. 또한 pure Zr에서는 각이 있는 조직이 나타났다. martensite 변태가 일어나는 동안 변태영역 주변에는 역 응력이 가해지는데 이러한 응력을 완화시키기 위해서는 탄성 변형만으로는 부족하기 때문에 상당량의 소성변형이 발생한다. 이러한 소성변형은 전위의 움직임으로 형성되는데 완전전위의 움직임은 slip을 일으키며 불완전 전위의 움직임은 적층결함이나 내부 쌍정을 일으킨다고 알려져있다[7]. 또한 합금원소의 첨가에 따른 Ms 온도의 저하에 의한 것으로 변태온도가 낮아지면 slip을 발생시킬 만큼의 충분한 전위의 생성이 곤란하기 때문에 twin의 발생이 용이해진다[8]. 이 데이터는 또한 Williams 등이 발표한 1000℃/sec. 이상의 냉각속도와 0.6at% 이상의 Nb를 첨가하여야만 twin martensite가 나타나고 이러한 임계조건 이하에서는 slip martensite가 형성된다고 보고하고 있는 것과 일치하였다[9]. 그러나 그림에서 10Nb와 20Nb의 경우 어떠한 미세 조직의 모습도 확인할 수 없었다. 이것는 β_{zr}상이 상온까지 그대로 내려온 것으로 사료되는데, XRD 및 TEM의 회절패턴으로 확인되었다.

그림 3과 4가 XRD 및 패턴 분석의 데이터로 XRD 데이터를 보면 10Nb와 20Nb의 경우 β_{zr} 상을 확인할 수 있으며 그림 4의 Zr-20Nb 합금의 패턴에서도 전형적인 BCC 상을 확인하였다.

3.2 Nb 함량에 따른 경도 변화

그림 5는 β-quenching한 Zr-xNb의 경도데이터이다. 여기서 Nb의 함유량이 증가할수록 경도 값도 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 Nb함량이 증가할수록 합금 내 과포화 고용된 Nb의 함량 역시 증가한 것으로 즉, 재료 내부의 축적에너지가 높아졌기 때문인 것으로 해석된다. 그러나 20Nb에서는 Cox가 주장했듯이 β-Zr내의 Nb 고용도에 해당되기 때문에[6] Nb의 함량이 증가되었을지라도 안정화되어 다소 낮은 경도 값이 측정된 것으로 사료된다. 이 역시 XRD 데이터로써 확인할 수 있는데 위의 그림 3에서처럼 20Nb에서는 회절선의 폭이 좁은 안정된 상의 모습을 보인 반면 10Nb에서는 회절선의 폭이 넓은 매우 불안정한 상의 모습이 나타났다.

3.3 DSC를 이용한 $(\alpha+\beta)/\beta$ 경계 측정

그림 6은 DSC를 이용하여 $(\alpha+\beta)/\beta$ 상 경계를 구축하기 위한 시험결과를 보여준다. 그림 6의 (a)는 Zr-0.05Nb 합금의 DSC 곡선으로 승온속도를 5℃/min으로 하였을 때 그림 6-(a)에서 보는바와 같이 약 870℃에서 peak가 나타나고 그 외의 어떤 구간에서도 특별한 peak는 존재하지 않았다. 이 peak은 발열 및 흡열반응에 의해서 형성된 것으로 상의 변화를 의미하는데 여기서는 $(\alpha+\beta)/\beta$의 상 경계를 나타낸다. 그림 6-(b)는 이런 DSC 시험결과를 근거로 $(\alpha+\beta)/\beta$ 상 경계를 도식화 한 것이다. 그림에서 보는바와 같이 Nb량이 증가함에 따라서 $(\alpha+\beta)/\beta$ 상 경계도 점진적으로 감소하는 경향을 보였으며 pure Zr 합금의 $\alpha \rightarrow \beta$ 상 변형온도는 약 925℃로 측정되었다.

본 논문에서는 0.4Nb 합금까지만 data를 보여주지만 계속해서 20Nb까지 시험을 실시하여 완벽한 phase boundary를 구축할 예정이다.

3.4 Metallography와 경도 시험을 이용한 상경계 측정

Zr-xNb 2원계 합금의 ($\alpha+\beta$)/β boundary는 Nb 함량 및 불순물 특히, α안정화 원소인 산소의 영향과 밀접하게 관련이 있는 것으로 알려져 있다[10)11)]. 따라서 Fe와 산소의 함량을 700ppm정도 함유하고 있는 Zr-xNb 합금의 ($\alpha+\beta$)/β boundary를 확인하기 위해서는 앞의 DSC 데이터를 기준으로 열처리 온도 및 Nb함량의 변화에 대해 표 1과 같이 등온열처리를 실시하였다. 그리고 열처리온도 및 Nb 함량에 따른 미세 조직 및 경도의 변화를 관찰함으로써 ($\alpha+\beta$)/β의 boundary를 확인하였다.

그림 7은 Zr-xNb 합금의 등온열처리 및 Nb 함량에 따른 미세 조직의 변화이다. 945℃의 열처리 온도에서는 Nb의 변화에 관계없이 모두 martensite 조직이 나타났다. 그러나 열처리 온도가 935℃에서는 pure Zr에서, 그리고 925℃에서는 0.1Nb, 915℃에서는 0.2Nb, 900℃에서는 0.4Nb에서 상변화가 점차적으로 관찰되었다. 이러한 현상은 ($\alpha+\beta$)/β 상의 구분을 의미하는 것으로 ($\alpha+\beta$)/β 상의 boundary를 점선으로 표시하였다. 그림 8은 등온열처리 및 Nb 함량에 따른 경도 데이터이다. 여기서도 광학현미경을 이용한 미세조직에서 확인 한 바와 같이 945℃에서는 4종의 시편 모두 높은 경도 값이 나타났다. 그러나 935℃에서는 급격히 낮은 경도 값이 pure Zr에 나타난 후 0.4Nb를 함유한 시편으로 향할수록 경도 값이 상승하였고 925℃, 915℃, 900℃에서도 0.1Nb, 0.2Nb, 0.3Nb까지 낮은 경도값이 나타난 후 0.4Nb에 다가갈수록 즉, β상 측의 수냉 열처리에 의한 martensite 조직이 나타나면 경도 값이 다시 상승하는 현상으로 확인 할 수 있다. 이는 광학현미경을 이용한 미세 조직에서도 확인한 것과 같이 martensite 조직에 α상이 형성됨으로 인하여 경도 값이 저하된 것으로 사료된다.

이상에서 설명한 미세 조직을 더욱 명확하게 확인해보고자 표 2와 같은 조건으로 등온열처리한 925℃의 Zr-xNb(x=0, 0.2, 0.4) 시편에 대해 TEM 및 EDS 분석을 실시하였다. 그림 9는 TEM Image 사진이고 그림 10은 0.2Nb에 대한 EDS 분석 데이터이다. pure Zr과 0.2Nb의 TEM 조직은 lath의 폭이 Nb 함량에 따라 미세해졌다. 그리고 Zr-0.4Nb를 보면 미세한 lath들로 구성된 영역임을 확인할 수 있었는데 이는 925℃의 열처리 온도가 β영역에 진입했음을 의미하는 것이라 생각된다. 0.2Nb에서는 석출물이 나타났다. 그림 10에서처럼 이 석출물을 TEM에 부착된 EDS로 분석해 본 결과 Fe가 함유된 석출물 임이 밝혀졌다.

지금까지 확인된 결과를 바탕으로 ($\alpha+\beta$)/β의 boundary를 조합해보면 그림 11와 같다. 이것은 DSC와 미세 조직 그리고 경도 값을 취합해 놓은 데이터로써 데이터간에 약간의 오차가 나타났다. 그러나 이들을 종합해보면 Zr-xNb계의 고온영역에서 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태온도는 930±5℃에서 나타나는 것을 알 수 있었다.

4.결 론

산소 및 Fe를 약 700ppm정도 함유하고 있는 Zr-xNb 2원계 합금에 대하여 등온열처리 온도 및 Nb 함량에 따른 ($\alpha+\beta$)/β의 boundary를 알아보고자 실험해본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Fe와 산소를 700ppm정도 함유하고 있는 Zr-xNb 합금을 β-quenching 한 결과 0.2Nb까

지는 massive 변태가 일어났으며 0.2Nb이상은 Nb이 기지조직 내에 모두 과포화 고용된 martensite 상이 형성되었으며 Nb 함량이 많아질수록 martensite 조직이 미세해졌다. 또한 2Nb와 5Nb에서는 twin martensite가 나타났다. 10Nb와 20Nb에서는 β-quenching 후에도 β_{Zr}상이 확인되었다.

2. Fe와 산소를 700ppm정도 함유하고 있는 Zr-xNb 합금의 $(\alpha+\beta)/\beta$의 boundary는 DSC 및 미세 조직 그리고 경도데이터로 확인해 본 결과, Nb 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 순 Zr에서 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태온도는 930℃±5℃임이 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.H.Baek, KAERI Report, Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, KAERI/AR-547/99, (1999)
2. V.Perovic and G.C.Weatherly, Acta metall. 37, (3) (1989) 813
3. R.F.Hehemann, Canadian Metallurgical Quarterly, 11, (1) (1972) 201
4. N.V.Bangaru, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 280
5. W.J.S.Yang and R.B.Adamson, Zirconium in the Nuclear Industry, Eight International Symposium, 1023 (1989) 451
6. H.Cox and E.Lundin, Matals, Ceramics, and Materials TID-11919 (1960) 752
7. Nishiyama, Martensitic Transformation, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978) 6
8. D.A.Porter and K.E.Easterling, Phase Transformation in Materials, Chapman & Hall, London (1992) 410
9. C.D.Williams and R.W.Gilbert, Metall. Trans. JIM., 9 (1968) 625
10. C.E.L.Hunt and P.Niessen, J. Nucl. Mater. 35 (1970) 134
11. H.M.Chung and T.F.Kassner, J. Nucl. Mater. 84 (1979) 327

Table. 1 Isothermal Annealing Heat Treatment of Zr-xNb

Temperature	Time	Alloy Compositions(wt.%Nb)
900℃	168 hours	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4
915℃	915 hours	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4
925℃	925 hours	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4
935℃	935 hours	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4
945℃	945 hours	0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4

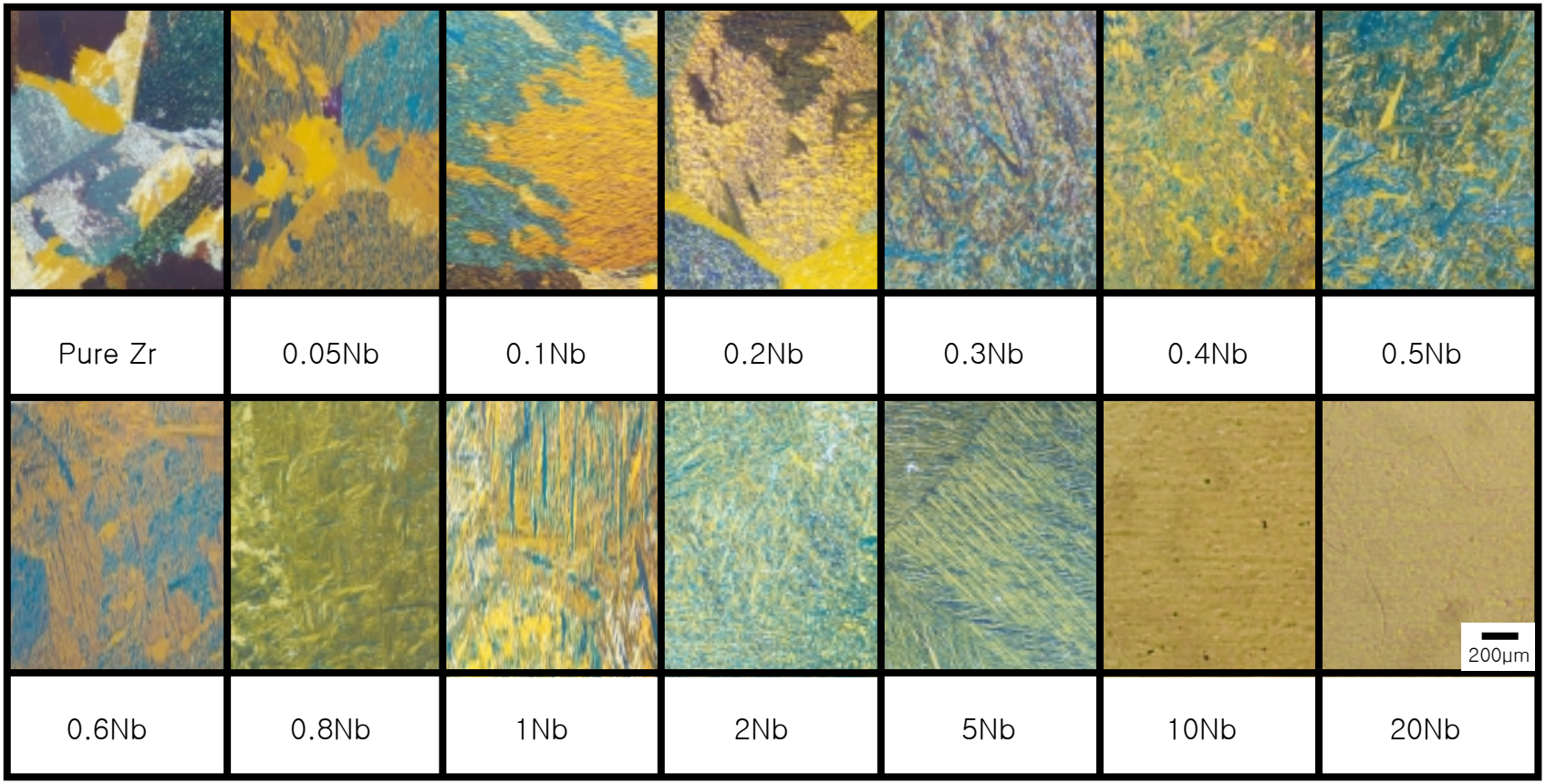


Fig. 1 Optical micrographs of Zr-xNb alloy quenched from 1000℃.

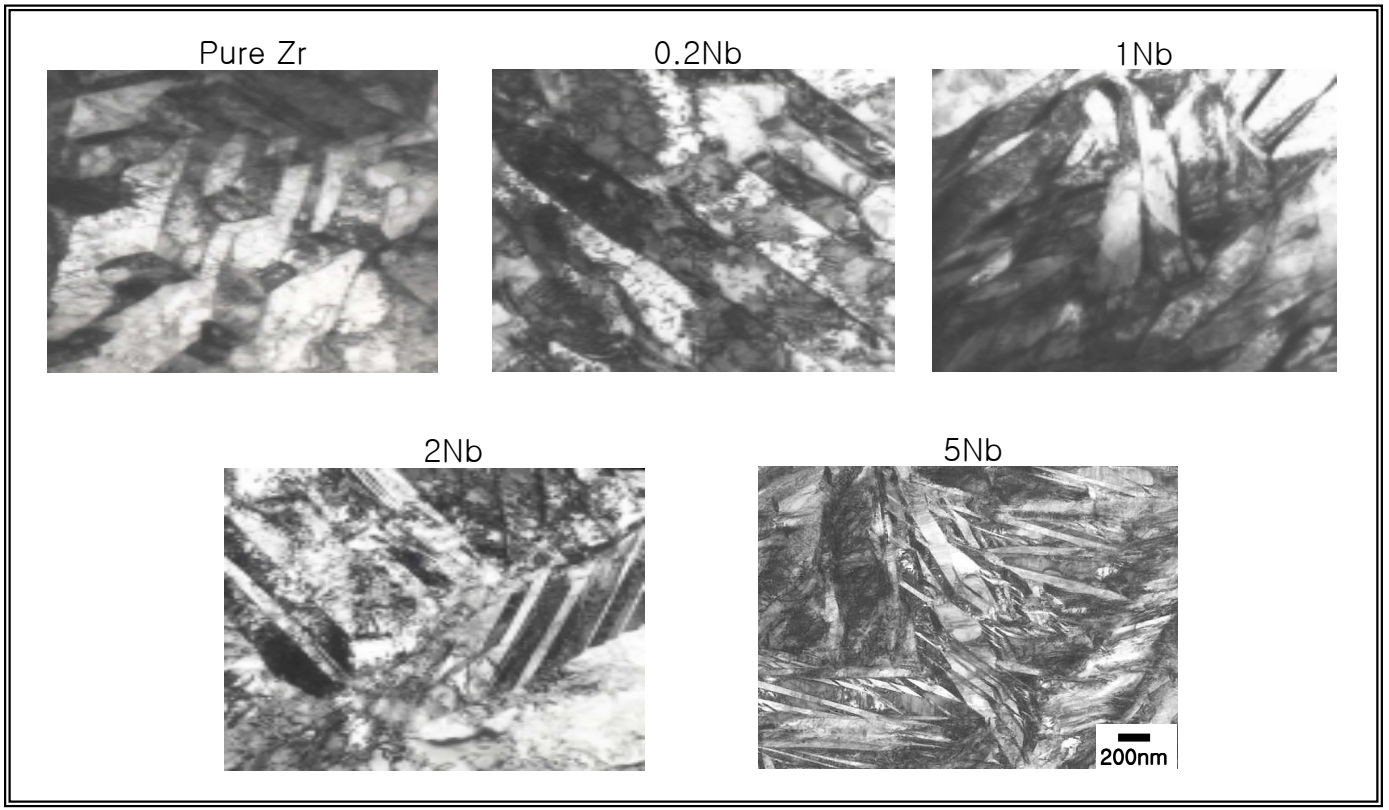


Fig. 2 TEM micrographs of Zr-xNb alloy quenched from 1000℃.

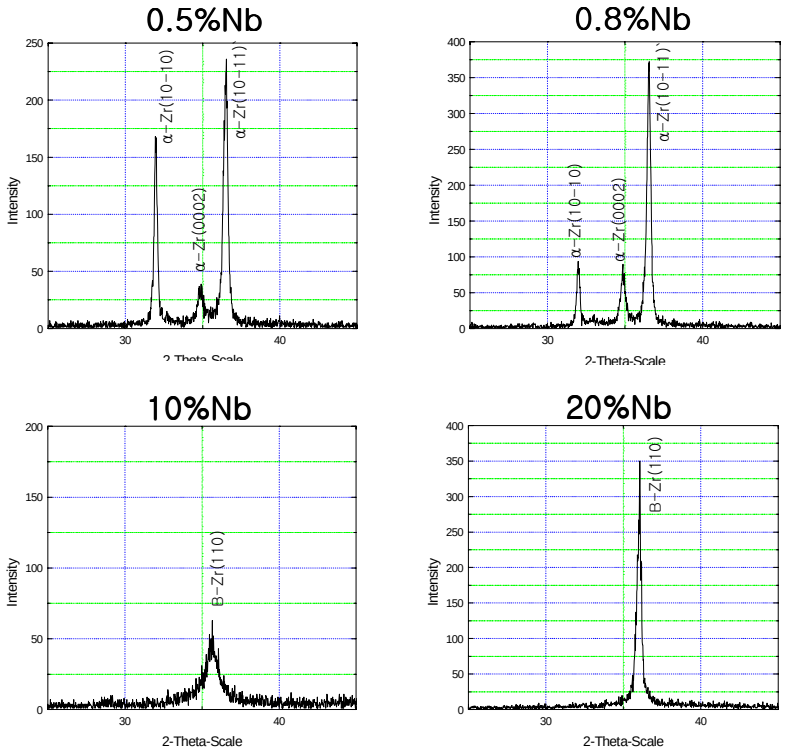


Fig. 3 XRD data of Zr-xNb alloy quenched from 1000℃.

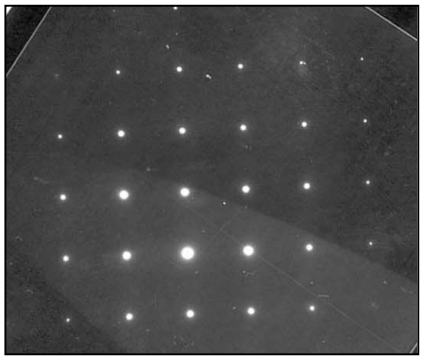


Fig. 4 Diffraction pattern of the 20Nb alloy matrix.

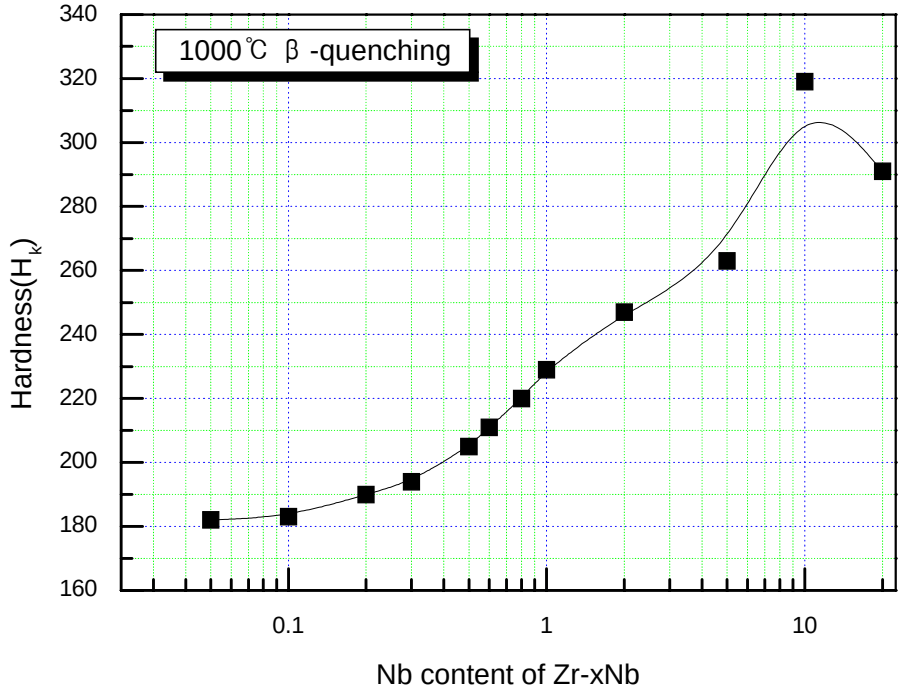
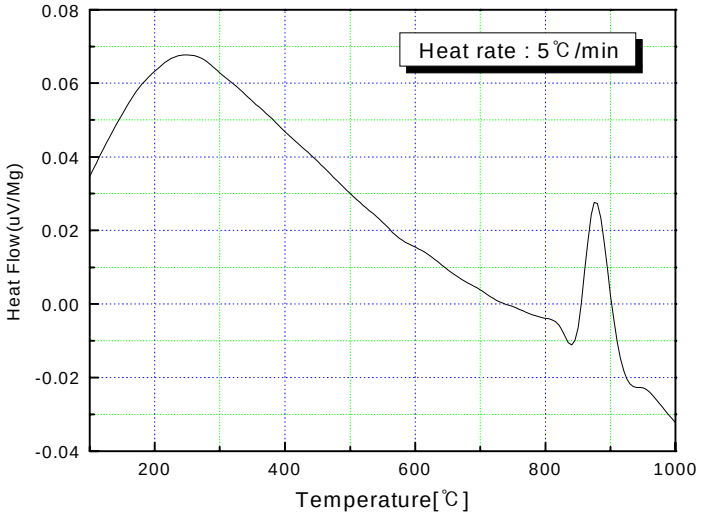
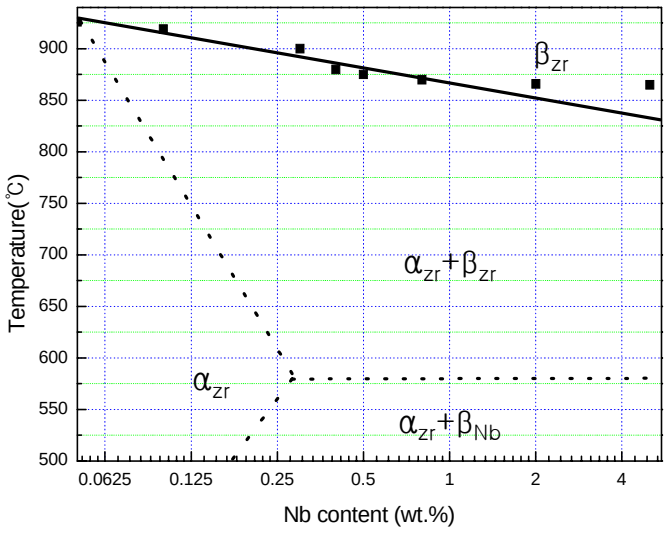


Fig. 5 Hardness(H_k) of Zr-xNb alloy quenched from 1000℃.



(a) Typical DSC curve of Zr-%Nb alloy



(b) (α+β)/β phase boundary by DSC

Fig. 6 DSC curve and (α+β)/β phase boundary of Zr-xNb binary alloy.

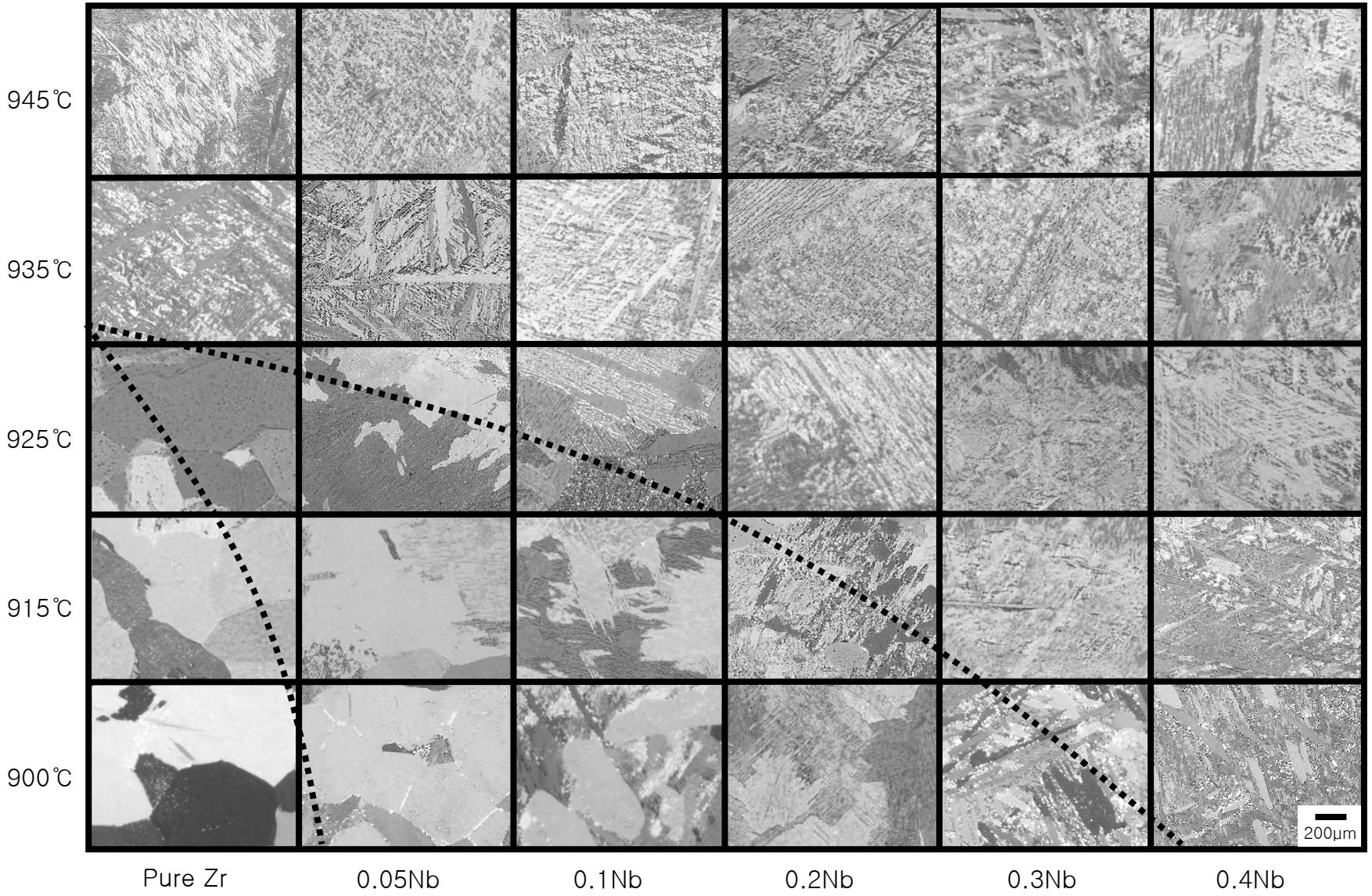


Fig. 7 Optical micrographs of Zr-xNb alloy system annealed at 945℃, 935℃, 925℃, 915℃, 900℃ for 168 hours after water quenching.

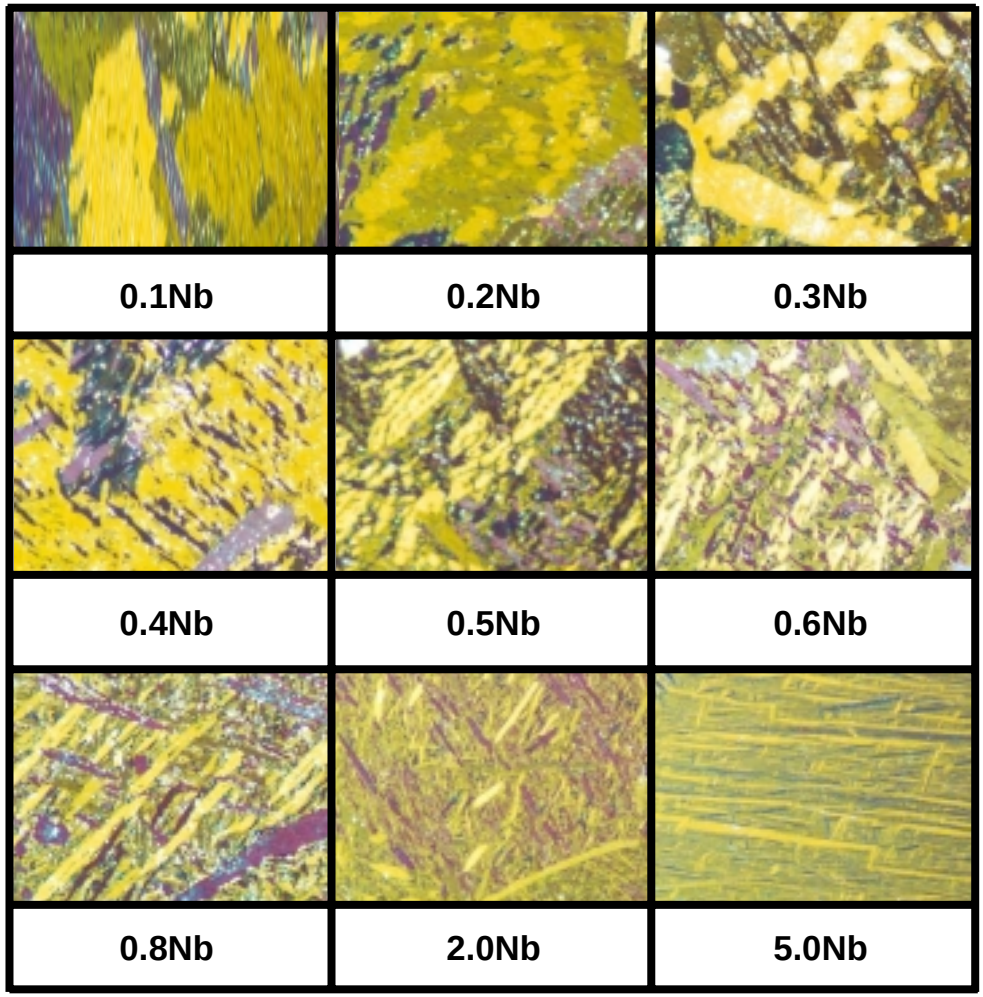


Fig. 7(2) Optical micrographs of water-quenched Zr-xNb alloy system after heat treatment at 850℃ for 300 hours

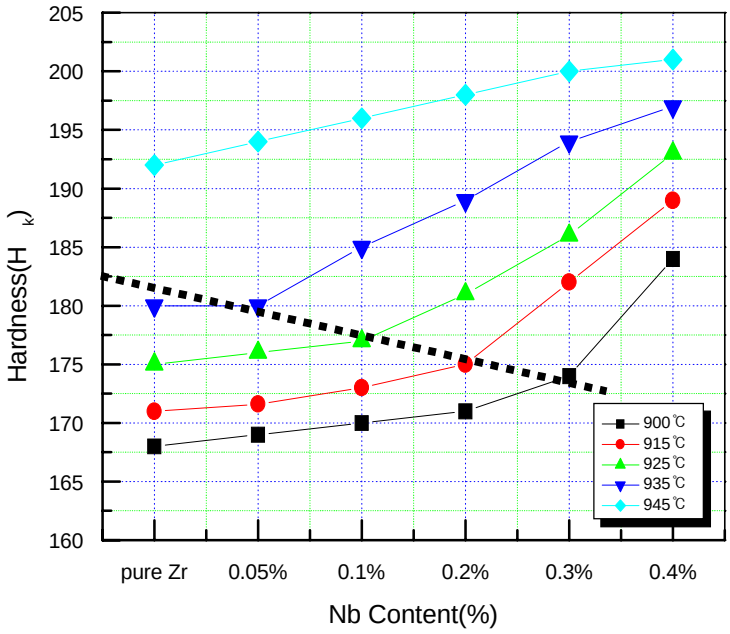
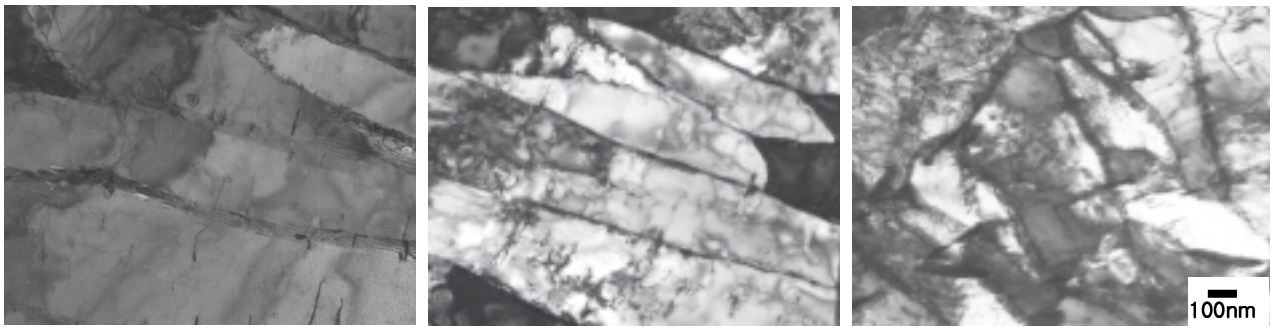


Fig. 8 Hardness of water-quenched Zr-xNb alloys system after heat treatment at 945℃, 935℃, 925℃, 915℃, 900℃ for 168 hours.



Pure Zr 0.2Nb 0.4Nb

Fig. 9 TEM micrographys of Zr-xNb(x=0, 0.2, 0.4) alloys annealed at 925℃ for 168 hours after water quenching.

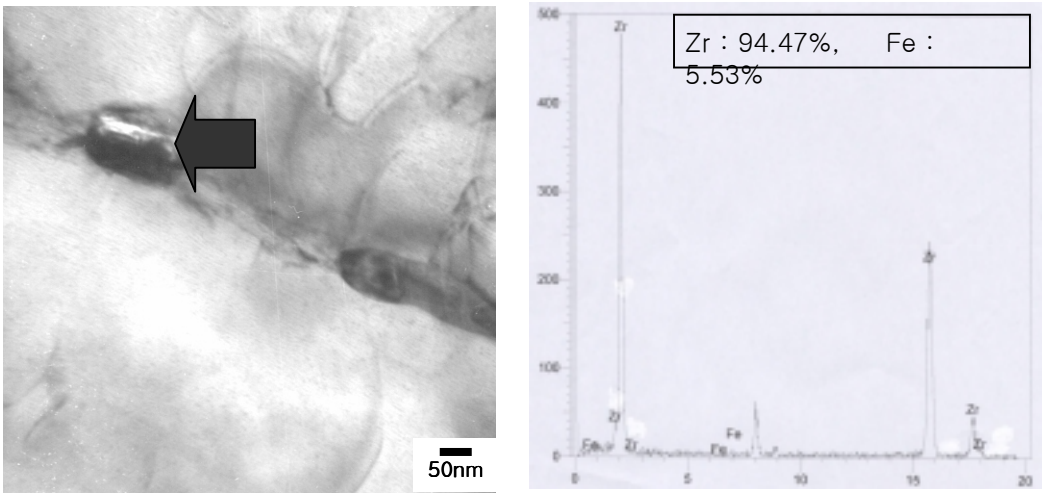


Fig. 10 EDS of Zr-0.2Nb alloy annealed at 925℃ for 168 hours.

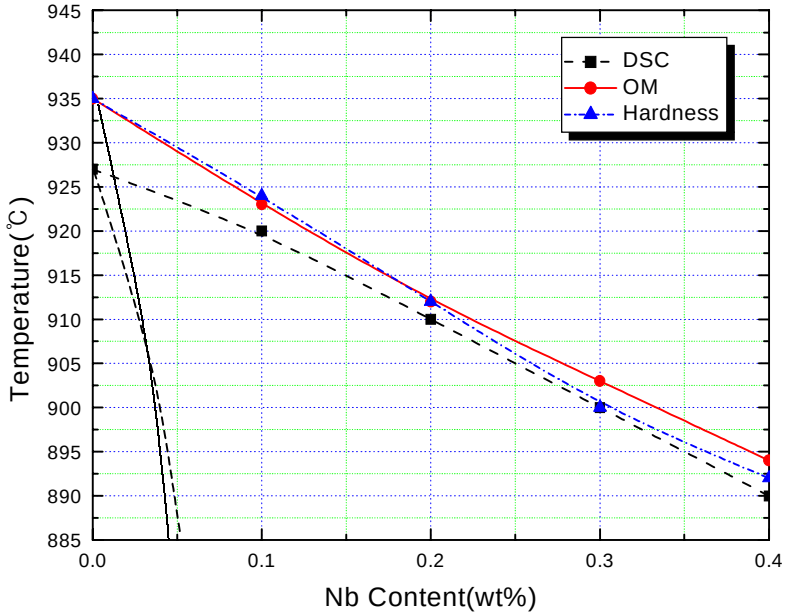


Fig. 11 (α+β)/β boundary determination of Zr-xNb alloys by DSC, metallography and hardness(H_k).