2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Nb이 첨가된 Zr 합금의 부식특성에 미치는 중간열처리의 영향

Effects of Intermediate Annealing on the Corrosion Behavior of Niobium-containing Zirconium Alloys

박정용, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn 합금 및 Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe 합금의 부식특성에 미치는 중간열처리의 영향을 조사하고, 부식특성과 석출물특성의 상관관계를 고찰하였다. 합금의 내식성은 중간열처리온도가 증가할수록 감소하였으며, 이러한 경향은 Nb의 첨가량이 많을수록 현저하게 나타났다. Nb의 첨가량이 적은 합금에서는 열처리 온도와 관계없이 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물이 관찰되었고, Nb의 첨가량이 많은 합금의 석출물들은 열처리온도가 낮을 때는 β-Nb, 높을 때는 β-Zr인 것으로 확인되었다. 이러한 석출물의 크기는 중간열처리 온도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 특정크기 이상의 β-Zr상이 존재할 때 내식성이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

Abstract

Effects of intermediate annealing temperature on the corrosion behavior were investigated for Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn and Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe alloys that were intermediate annealed at various temperatures. The relationship between the corrosion behavior and the precipitation characteristics was discussed. The corrosion resistance of the alloys was apparently degraded with increasing intermediate annealing temperature, especially in Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe. $Zr(Fe,Cr)_2$-type precipitates were found in Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn irrespective of intermediate annealing temperature. In Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe, β-Nb precipitated on lower-temperature annealing while β-Zr on higher-temperature annealing. The examination of particle size distribution revealed that the corrosion behavior of the alloys was dominantly affected by β-Zr larger than the specific size.

1. 서 론

Zircaloy-4 합금은 중성자흡수성 및 내식성이 뛰어나기 때문에 원자로의 핵연료피복관재료로 사용되고 있다. 그러나 1990년대 초반부터 원자력발전소의 가동조건은 기존의 핵연료피복관재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 발전소의 경제성 향상을 위하여 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 장주기/고연소도운전, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동운전, 발전소 1차 계통의 방사선 준위를 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 가동조건이 가혹하게 변함에 따라 1960년대에 개발된 Zircaloy-4 합금을 대체할 수 있는 고연소도용 Zr 합금 개발에 대한 요구가 증대되고 있다[1].

이러한 핵연료피복관용 Zr 합금의 부식특성은 첨가원소, 미세조직에 존재하는 석출물의 크기와 분포 및 제조공정상의 열처리조건 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있다[2-6]. 특히, Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 부식특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 신합금 Zr 합금 개발의

일환으로 Nb이 첨가된 Zr 합금의 부식특성에 미치는 중간열처리의 효과를 조사하였다. 합금제조과정 동안의 중간열처리조건이 합금의 미세조직 특히 석출물특성에 미치는 영향을 조사하고, 이러한 미세조직의 변화에 따른 부식특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

Table 1은 본 연구에 사용된 합금의 화학조성을 나타낸 것이다. 합금의 제조는 진공아크 용해방법을 이용하여 200g의 button형태로 제조하였으며, 합금조성의 균질화를 위하여 β 상 영역(1020℃)에서 용체화처리를 한 후 수냉하였고, 그 후 3단계의 냉간압연과 열처리를 수행하여 최종시편으로 제조하였다. 합금의 제조공정은, Fig. 1에 나타낸 것과 같이, 최종열처리조건은 일정하게 유지하고 중간열처리 온도만을 변화시킨 세 가지 제조공정이 적용되었다.부식시편은 15X20X1mm^{3}의 크기로 가공하여 연마지 800번까지 기계적연마를 수행한 후, 5% HF, 45% HNO_3, 50% H_2O 용액에서 산세처리하였다. 부식시험은 autoclave를 이용하여 360℃ water, 400℃ steam 및 360℃ 70ppm LiOH 수용액 등 3가지 조건에서 210일까지 수행하였고, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다. 합금의 미세조직은 TEM을 이용하여 관찰하였으며, 제 2상의 조성은 EDS을 이용하여 분석하였다. TEM 시편은 10% $HClO_3$, 90% C_2H_5OH 용액에서 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각각의 제조공정에서 최종열처리 후 A1 및 A2합금의 미세조직을 나타낸 것이다. 제조공정변화에 따른 미세조직의 변화는 크게 관찰되지 않았으며, 세 조건 모두에서 전체적으로 가공조직을 나타내었고 국부적으로 재결정이 일어난 영역도 발견되었다. 그러나 중간열처리 온도가 증가할수록 국부적으로 발견되는 재결정입자의 크기가 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 이러한 국부적인 재결정입자에서는 석출물이 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 Zr 합금의 미세조직은 최종열처리조건에 따라 재결정, 부분재결정 및 응력이완조직의 3가지로 구분되며 본 연구에서는 부식특성과 기계적특성과의 균형을 위하여 470°C에서 최종열처리를 수행함으로써 응력이완조직을 최종열처리조직으로 선택하였다. 최종열처리 후 합금의 미세조직은 동일한 최종열처리조건의 적용으로 인하여 제조공정에 관계없이 거의 유사한 것으로 나타났다. 즉, 합금의 최종미세조직은 중간열처리조건에는 크게 의존하지 않으며, 최종열처리조건에만 의존하는 것으로 나타났으며, 또한 본 실험에 사용된 두 합금에서는 합금원소에 따른 미세조직의 변화는 크게 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 A1 및 A2합금의 부식거동을 나타낸 것으로서 static autoclave를 이용하여 각각 360℃의 물 및 360℃의 70ppm LiOH 수용액에서 부식시험을 수행하며 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정한 결과이다. 합금의 부식거동은 제조공정에 따라 서로 다른 결과를 나타내었으며, 두 가지 부식시험 조건에서 모두 A공정으로 제조한 합금이 가장 낮은 무게증가량을 나타내었다. 즉 제조공정상의 중간열처리온도가 낮을수록 부식특성이 향상되는 것으로 나타났다. 특히 이러한 경향은 Nb의 첨가량이 많은 A2 합금에서 현저하게 나타났다.

본 연구에서 사용된 합금의 미세조직은, 전술한 바와 같이, 중간열처리조건은 다르지만 최종열처리조건은 동일하기 때문에 모든 합금에서 거의 유사한 미세조직을 나타내고 있다. 그러나 이렇게 유사한 미세조직을 가지고 있는 합금들에서도 부식특성이 서로 다른 결과를 나타내었으며, 이러한 결과는 중간열처리조건의 변화로 인해 부식특성에 영향을 줄 수 있는 합금의 미세조직적 인자들이 변했기 때문으로 판단된다. 그러나 최종열처리조직에서는 이러한 미세조직적 인자들을 구별하기 어려우며, 따라서 합금조성 및 열처리조건에 따른 부식특성의 변화를 설명하기가 용이하지 않다. 따라서 중간열처리 단계에서 미세조직적 인자들을 조사하는 것이 합금조성과 열처리조건에 따른 부식특성의 변화를 설명하기에 더욱 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 A1 및 A2 합금에 대하여 2차 냉간압연 후 열처리한 미세조직을 나타낸 것으로서, 다수의 석출물들이 입내와 입계에 걸쳐서 불규칙하게 분포되어 있는 것으로 관찰되었다.

석출물의 크기는 중간열처리온도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났으며, 특히, Nb의 첨가량이 많은 A2 합금에서 이러한 경향이 현저하게 나타났다.

A1 합금에서 관찰되는 석출물은 중간열처리온도에 관계없이 HCP 결정구조의 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물인 것으로 확인되었다. 반면, A2합금에서는 중간열처리 온도가 낮을 경우에는 β-Nb 석출물이 관찰되었고, 중간열처리온도가 높은 경우에는 β-Zr 석출물이 관찰되었다. Fig. 5, 6, 7은 각각 $Zr(Fe,Cr)_2$, β-Nb, β-Zr 석출물을 분석한 결과이다. 특히, 합금의 석출물 특성은 열간압연 후 열처리단계에서 결정되어 최종열처리단계까지 변하지 않는 것으로 확인되었다. Table 2에는 각각의 제조공정에서 생성되는 석출물의 특성을 정리하여 나타내었다. 본 연구에서 사용된 합금의 부식특성은 석출물의 종류 및 크기에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. Nb이 고용도 이내로 첨가 된 A1합금에서는 열처리온도에 관계없이 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물이 생성되었고, 열처리온도가 증가할수록 석출물의 크기는 증가하였으며 내식성은 감소하였다. 그러나 Nb의 첨가량이 많은 A2합금에서는 β-Nb, β-Zr 석출물이 생성되었으며, 중간열처리에 따른 석출물의 크기 변화가 A1에 비하여 매우 큰 것으로 나타났으며, 이에 따른 무게증가량의 변화도 큰 것으로 나타났다.

특히 중간열처리온도가 570°C인 경우(A공정)에는 석출물의 종류가 서로 다름에도 불구하고 석출물의 크기는 그다지 차이가 없는 것으로 나타났으며, 두 합금의 부식거동도 유사한 것으로 나타났다. 따라서 합금의 부식거동은 석출물의 종류보다는 석출물의 크기에 크게 의존하는 것으로 생각되며, 석출물의 크기가 특정크기 이하일 경우에는 석출물의 종류에 관계없이 우수한 내식성을 보이는 것으로 판단된다. 하지만 중간열처리온도가 증가하여 β-Zr이 제 2상으로 석출되는 경우에는 석출물의 크기가 열처리에 매우 민감하게 되며 이와 함께 부식특성도 크게 변하는 것으로 판단된다.

석출물의 크기분포는 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있으나, 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. 더욱이 기존의 핵연료피복관 재료인 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 증가하는 것으로 보고 되어 있으나[4,6,7], 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고 되어있다[8]. Nb이 첨가된 Zr 합금에서 우수한 부식특성을 얻기 위한 바람직한 미세조직은 미세한 제 2상들이 균일하게 분포하는 것으로 보고되고 있다. Zr-Nb 2원계 합금에 대한 실험결과에서도[9,10] 기지조직의 Nb의 농도가 평형농도를 유지하고 β-Nb이 제 2상으로 석출될 때 가장 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 또한 Zr-Nb-Sn 합금에서는 제 2상의 크기가 50nm이하보다 작을 경우 매우 우수한 내식성을 나타내었으며, 제 2상의 크기가 200nm 이상으로 조대해질 경우 부식특성이 급격히 감소하는 것으로 보고되었다[11]. 또한 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금에서는 제 2상의 크기가 80nm 이하 일 때 우수한 노내부식특성을 나타내었으며, 이러한 미세한 제 2상을 얻기 위하여 낮은 온도에서 재결정처리를 하는 것으로 보고되었다[6].

Fig. 8은 본 연구에 사용된 합금의 부식특성과 석출물 크기와의 상관관계를 나타낸 것이다. 석출물의 종류에 관계없이 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 나타났으며 이러한 결과로부터 Nb이 첨가된 Zr 합금의 부식특성은 석출물의 크기에 따라 매우 민감하게 변하는 것으로 확인되었다.

Zircaloy의 부식거동은 산화막의 결정구조 및 입자형상 등의 산화막 특성에 의해 결정되며, 이러한 산화막 특성은 부식이 진행되면서 산화막에 포함되는 석출물에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있다. 특히, 1차 천이 후 산화막의 입자형상이 주상정에서 등축정으로 변태될 때 내식성이 급격히 감소하는 것으로 보고되어 있다[12]. 이는 주상정에서 등축정으로의 변태로 인해 결정입계의 면적이 증가하고 이로 인해 결정입계를 통한 산소이온의 확산이 가속되어 생기는 것으로 해석되고 있다. 이러한 등축정구조는 산화막에 포함된 석출물의 주변에서 주로 관찰되며 따라서 석출물들이 산화막의 입자형상의 변태를 가속시키는 것으로 판단되며, 특히 특정크기 이상의 석출물들이 산화막내에 포함될 때 이러한 변태가 가속되는 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 미세한 제 2상들이 균일하게 석출될 때 내식성이 크게 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn합금 및 Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe합금의 부식특성과 석출물 특성에 미치는 중간열처리의 영향을 고찰하였다. 합금의 내식성은 중간열처리온도가 증가할수록 감소하였으며, 이러한 경향은 Nb의 첨가량이 많을수록 현저하게 나타났다. 중간열처리 온도가 낮을수록 제 2상들이 미세하게 분포하는 것으로 확인되었으며, 제 2상의 크기가 증가할수록 합금의 내식성은 감소하였다. Nb의 첨가량이 적은 합금에서는 열처리 온도와 관계없이 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물이 관찰되었고, Nb의 첨가량이 많은 합금의 석출물들은 열처리온도가 낮을 때는 β-Nb, 높을 때는 β-Zr인 것으로 확인되었다. 이러한 석출물의 크기는 중간열처리 온도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 특정크기 이상의 β-Zr상이 존재할 때 내식성이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

참고문헌

[1] F. Garzarolli, H, Stehle and E. Steinberg, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 12-32.

[2] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. E. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 227-244.

[3] 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: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 785-804.

[4] J. -P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, G. P. Sabol and G. D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 505-524.

[5] K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada and S. Hagi, Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, 1997, pp. 318-325.

[6] G. P. Sabol, R. J. Comstock, R. A. Weiner, P. Larourer and R. N. Stanutz, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 724-744.

[7] R. J. Comstock, G. Schoenberger and G. P. Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 710-725.

[8] H. Anada, K. Nomoto and Y. Shida, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 307-327.

[9] V. F. Urbanic, B. D. Warr, A. Manolescu, C. K. Chow and M. W. Shanahan, Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1989, pp. 20-34.

[10] V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, International Atomic Energy Agency, Vienna, IWGFPt/34, 1990, pp. 262-272.

[11] G. P. Sabol, G. Schoenberger and M. G. Balfour, Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Materials for Advanced Water Cooled Reactor, International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-665, 1992, p. 122.

[12] H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 74-93.

Table 1. Chemical compositions of the Zr alloys used in this study (wt.%).

	Nb	Sn	Fe	Cr	Mn	Zr
A1	0.4	0.8	0.3	0.2	0.1	Balance
A2	1.5	0.4	0.1			Balance

Table 2. Characteristics of precipitates in the Zr alloys manufactured by different annealing conditions.

	Process A		Process B		Process C	
A1	$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP 52 nm		$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP 69 nm		$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP 85 nm	
A2	β-Nb BCC	$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP	β-Zr BCC	$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP	β-Zr BCC	$Zr(Fe,Cr)_2$ HCP
	53 nm		73 nm		178 nm	

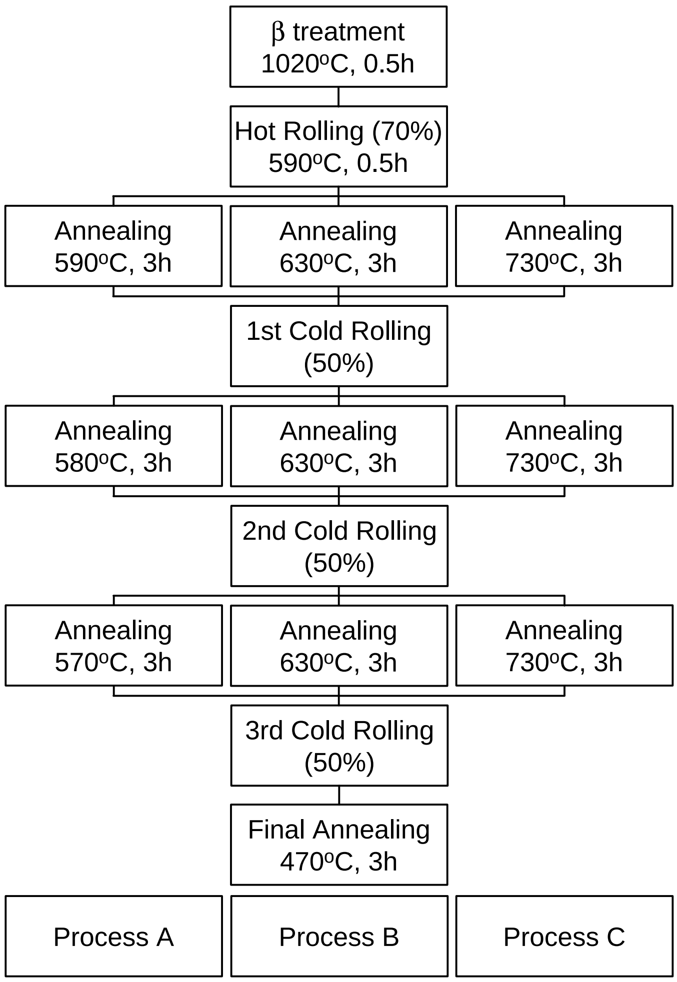

Fig. 1. Flow chart of manufacturing process for sheet specimens.

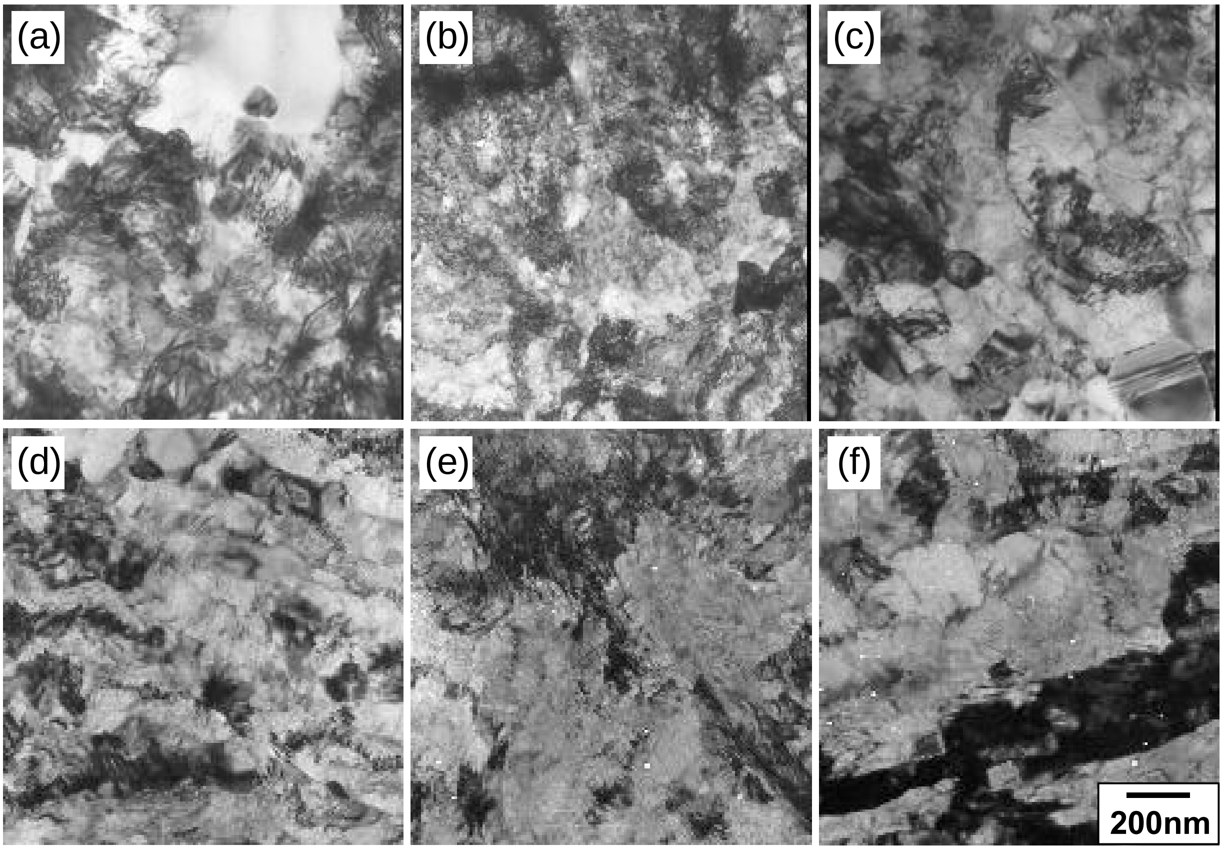

Fig. 2. Transmission electron micrographs of (a, b, c) Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn and (d, e, f) Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe alloys after stress-relieving at 470ºC for 3h.

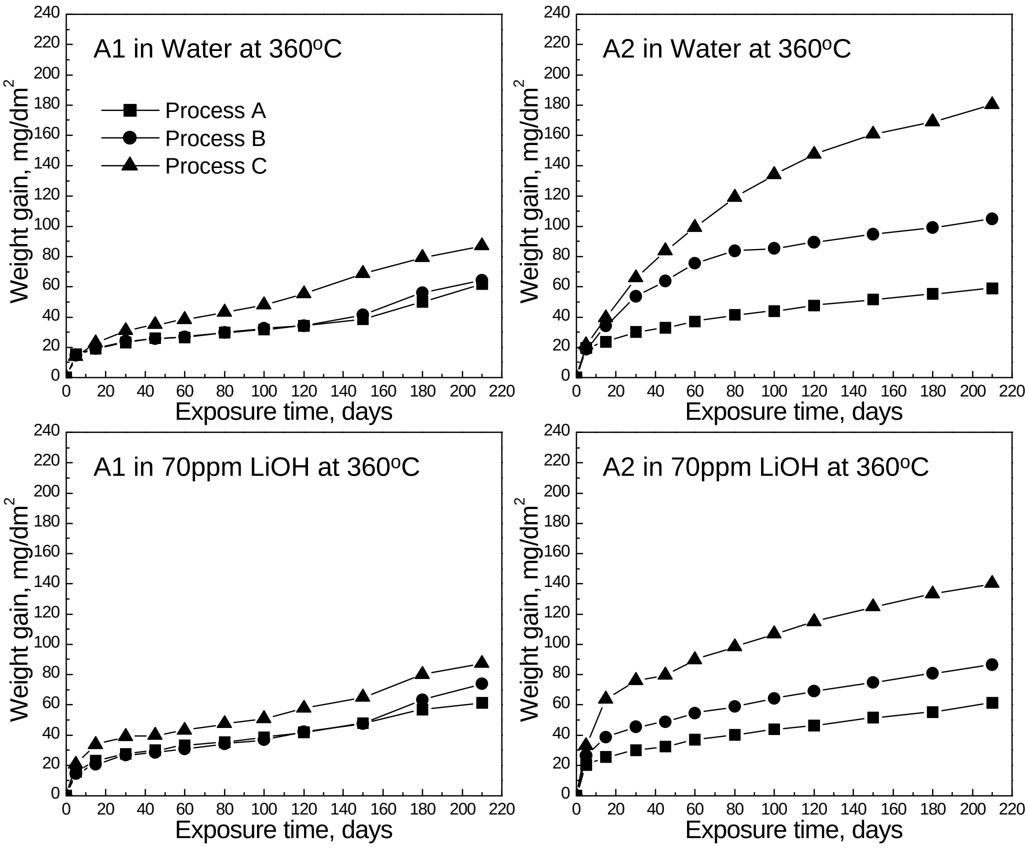

Fig. 3. Corrosion behavior of Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn (A1) and Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe (A2) alloys at 360°C in pure water and in lithiated water containing 70ppm Li.

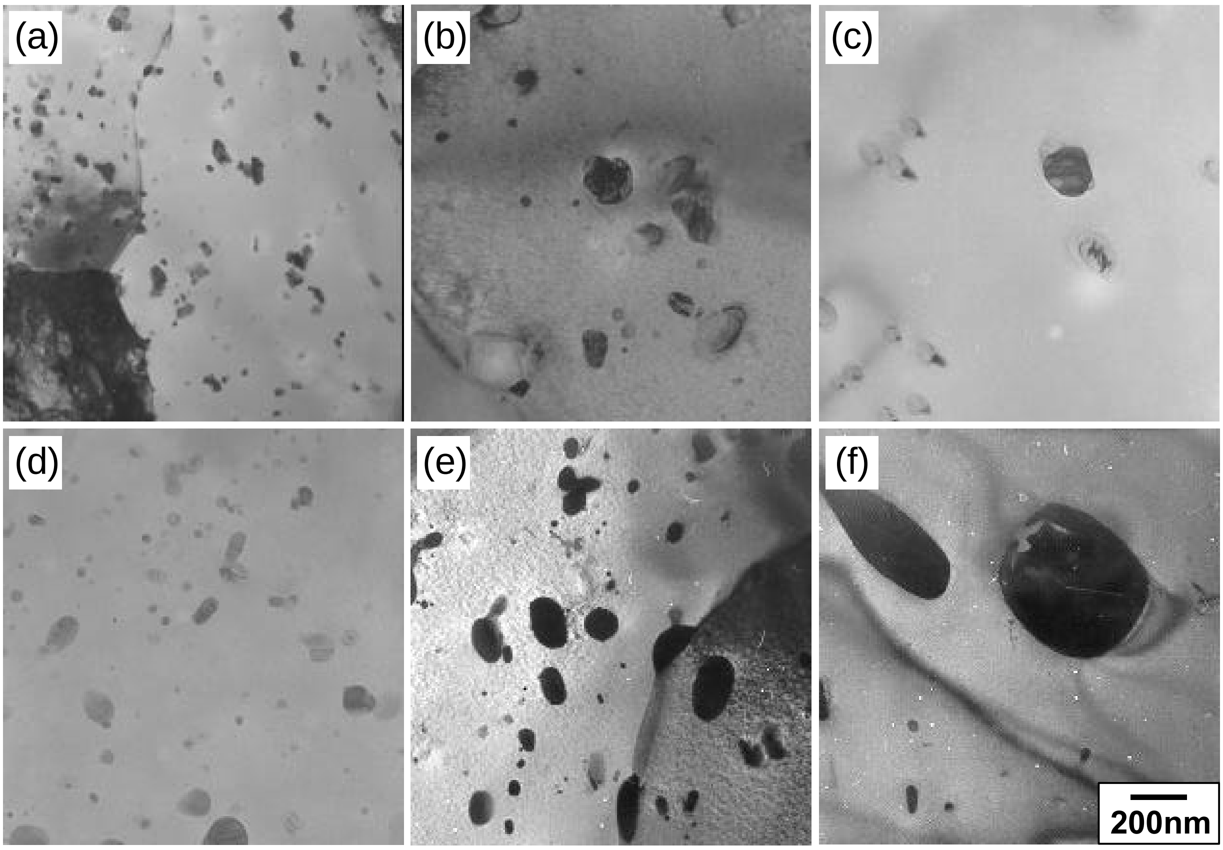

Fig. 4. Transmission electron micrographs of precipitates in (a, b, c) Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn and (d, e, f) Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe alloys that were intermediate-annealed at (a, d) 570ºC, (b, e) 630ºC and (c, f) 730ºC.

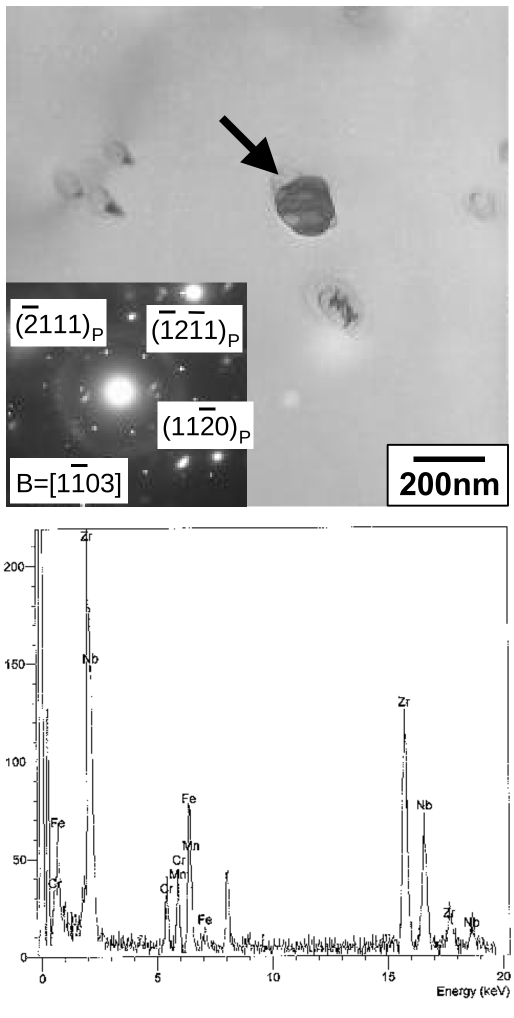

Fig. 5. TEM bright field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum of $Zr(Fe,Cr)_2$-type precipitate in Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn alloys that were intermediate-annealed at 730°C for 3h.

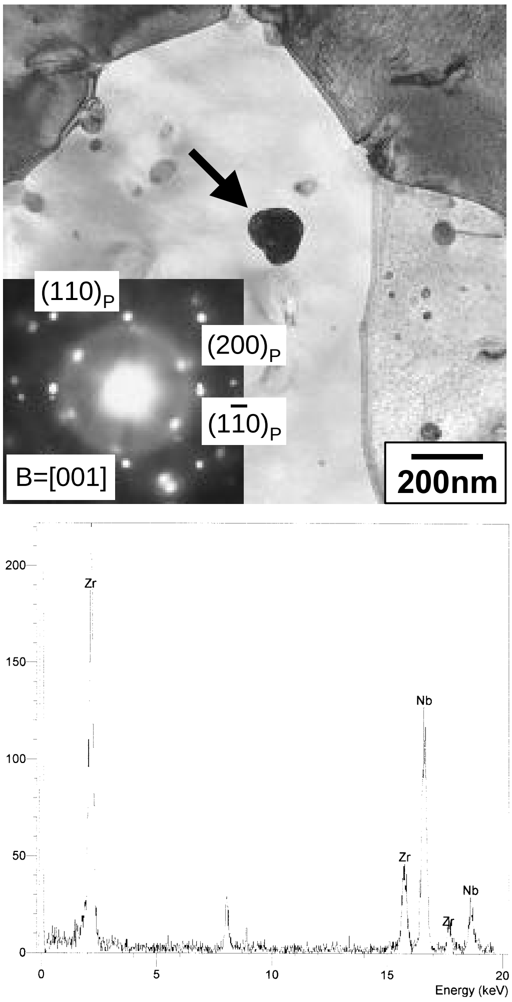

Fig. 6. TEM bright field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum of β-Nb precipitate in Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe alloys that were intermediate-annealed at 570^{o}C for 3h.

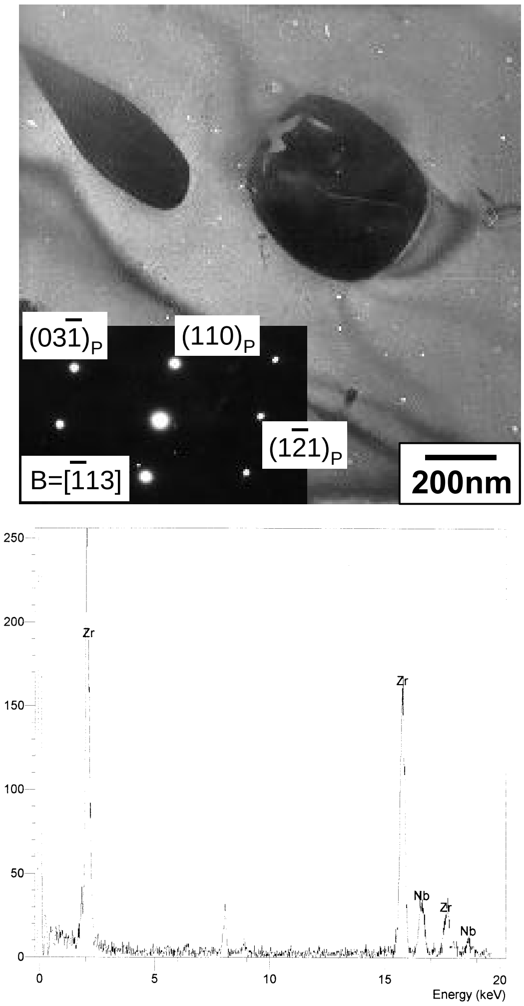

Fig. 7. TEM bright field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum of β-Zr precipitate in Zr-1.5Nb-0.4Sn-Fe alloys that were intermediate-annealed at 730^{o}C for 3h.

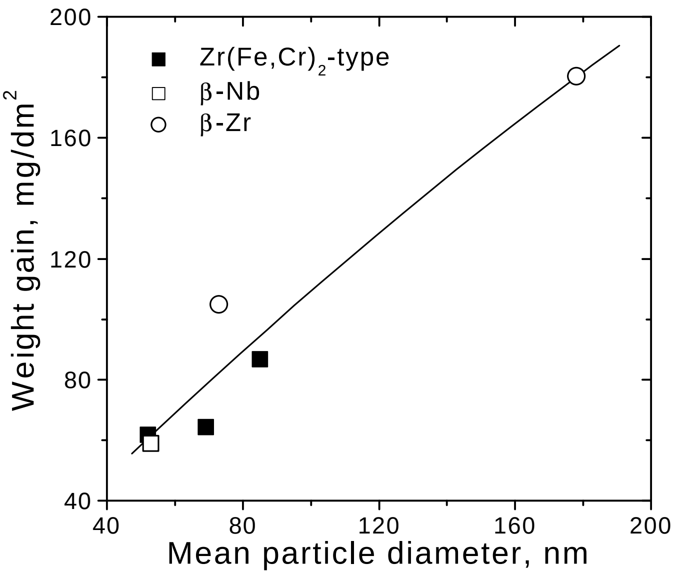

Fig. 8. Relationship between mean particle diameter and weight gain, showing that mean particle size is well correlated with corrosion resistance of the alloys irrespective of precipitate types.