2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-based 합금의 부식특성에 미치는 열처리변수의 영향

Effects of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics of Zr-based alloys

박일규, 박용수
연세대학교
서울특별시 서대문구 신촌동 134

백종혁, 이명호, 정용환
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

본 연구에서는 열처리변수(∑A)가 Zr-based 합금의 부식 특성에 미치는 영향을 연구하기 위해 부식시험을 실시하고 미세 조직을 조사했다. Zr-based합금(Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFeCrMn 합금과 Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrMn 합금)을 가지고 6가지의 열처리변수를 도입하여 360℃ 증류수 및 70ppm LiOH 수용액과 400℃ 수증기 분위기에서 Autoclave 부식 시험을 수행하였다. 내식성은 열처리변수가 증가할수록 감소하는 경향이 나타났다. 열처리변수가 Zr-Nb based 합금의 미세 조직에 미치는 영향은 광학현미경과 투과전자현미경을 통해서 실시했다. 석출물의 크기는 열처리변수가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타냈고 이러한 결과를 바탕으로 하여 Nb이 함유된 합금계에서 석출물 크기의 증가는 부식 저항성을 감소시키는 역할을 함을 추측할 수 있다. Nb이 함유된 합금에서는 우수한 부식 저항성의 합금을 얻기 위해서는 ∑A를 작게 하여 석출물 크기를 작게 제어해야 우수한 내식성을 얻는 것으로 사료된다.

Abstract

Corrosion test and micro-characterization was performed in order to investigate the effect of the accumulated annealing parameter on the corrosion characteristics in a Zr-based alloy. Autoclave corrosion test was carried out in 360℃ water, 70ppm LiOH solution, and 400℃ steam for 150days on the Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFeCrMn and Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrMn alloys, which had been given 6 different accumulated annealing parameters. The corrosion resistance

decreased with increasing the accumulated annealing parameter. Microstructural characterization was studied by using optical microscope(OM) and transmission electron microscope(TEM) in order to investigate the effect of the accumulated annealing parameter on the microstructures of the Zr-based alloys. Precipitate size increased with increasing the accumulated annealing parameter. From these results, it can be thought that the precipitate size in the alloys plays a key role in the corrosion characteristics. In the Nb containing alloys, to increase the corrosion resistance, the precipitate size must be controlled as small as possible by decreasing the accumulated annealing parameter.

1. 서 론

핵연료 피복관으로 사용되어온 Zr합금은 지난 수 십 년 동안 많은 연구자들에 의하여 합금 제조공정에 따른 특성변화를 이해하려고 노력하였다. 이러한 노력의 한 가지로 재료의 특성을 미리 짐작할 수 있는 체계화된 변수를 규정함으로써 재료의 특성변화를 각 단계별 성질변화로 구분하여 생각할 수 있게 되었으며, 합금 제조공정에 따른 특성변화를 바탕으로 적합한 공정의 확립과 성질을 예측할 수 있었다. 이러한 관계를 나타낼 수 있는 공정변수중의 하나가 A-parameter라고 불리는 열처리변수 (accumulated annealing parameter ; $\sum A_i$)이다[1-2]. 이 변수는 주어진 열처리 시간 및 온도에 따라 물리적 특성변화(인장강도)와 조직내 변화(결정립의 크기 및 석출상의 크기)등을 상호연관시켜 준다.

지르코늄 합금은 제조시 공정별 열처리변수, 즉 A-parameter에 따라 부식저항성이 크게 달라지며 이러한 경향은 합금조성에 따라서 매우 달라질 수 있다 [2-8]. 지난 수 십년 동안 핵연료피복관 재료로 사용해 오던 Zircaloy합금에 대해서는 열처리변수와 부식과의 관계가 잘 정립되어 내식성 향상을 위한 최적 열처리공정이 확립되었다고 할 수 있다. 그러나 최근에 집중적으로 연구대상이 되고 있는 Nb이 첨가된 합금에 대해서는 열처리변수와 부식과의 관계가 정확히 평가되지 않고 있다. 예를 들면, Zircaloy-4의 경우 열처리변수가 증가함에 따라서 부식저항성이 증가하지만, Zicaloy-2의 경우는 반대로 열처리변수가 낮을수록 부식저항성이 증가하는 것으로 보고되고 있다. 한편 Nb을 1.0% 첨가한 Zirlo합금은 가압경수로 운전조건에서 열처리변수가 증가함에 따라서 부식이 가속된다고 발표하기도 하였다. 그러므로 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에 있어서 열처리변수가 변함에 따라 부식에 미치는 영향은 정확하게 규명되지 않고 있으며, 열처리변수에 따른 부식기구도 아직 알려진 바가 없다.

그러므로 본 연구에서는 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에서 열처리변수가 부식특성과 미세조직에 미치는 영향을 평가하고, 열처리변수가 부식기구에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

열처리변수가 부식저항성 및 미세 조직에 미치는 영향을 평가하기 위해 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 두 종류의 합금 PK1 [Zr- 0.4Nb -0.8Sn-xFeCrMn], PK2 [Zr-0.2Nb-0.8Sn-xFeCrMn]을 200g의 button형태의 Ingot으로 제조하였다(표 1). 용해하는 동안 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포되는 것을 방지하기 위해서 1×10^{-5}torr의 진공상태에서 Ar가스를 주입한 후 4회 반복용해를 했다. 제조된 Ingot는 표 2의 제조공정도에서 제시한 바와 같이 6가지의 각기 다른 열처리와 냉간가공을 반복하여 수행한 후 마지막으로 470℃에서 2.5시간동안 열처리하여 응력을 제거하였다. 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 열처리변수는 6가지로 범위는 3.95×10^{-20}~3.35×10^{-17}hr였다.

부식시편은 20mm×30mm의 크기로 절단한 후 H_2O(50%)+HNO_3(45%)+HF(5%)의 용액에서 산세를 하여 준비하였다. 이렇게 준비한 부식시편은 360℃ 증류수 및 70ppm의 LiOH수용액과 400℃ 수증기 분위기의 Static Autoclave에 장입하여 주기적으로 무게증가량을 측정하여 열처리변수에 따른 부식저항성을 평가했다,

또한 열처리변수에 따른 미세 조직의 변화는 3가지의 열처리변수를 가진 시편에 대해 광학현미경과 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1부터 그림 3은 360℃ 증류수 및 LiOH 수용액과 400℃ 수증기 분위기에서 PK1합금과 PK2합금에 대한 150일 동안 부식 시험한 결과를 보여준다. 360℃ 증류수 분위기에서는 Nb을 0.2wt%, Sn을 1.1wt%함유한 PK2합금의 부식저항성이 Nb을 0.4wt%, Sn을 0.8wt%함유한 PK1 합금보다 더욱 우수하게 나타났다. 이는 0.2wt%~1wt%Nb을 함유한 Zr합금의 경우 Nb의 함량이 증가할수록 부식저항성이 감소한다는 보고[6]와 일치한다. 또한 PK2 합금에서 부식저항성에 미치는 열처리변수의 영향이 더 적게 나타났다. 하지만 PK1과 PK2 모두 대체로 열처리변수가 증가할수록 부식저항성이 낮아지는 경향을 보였다. 400℃ 수증기 분위기에서도 360℃증류수에서와 비슷하게 열처리변수가 증가할수록 부식저항성이 감소하는 경향이 나타났다. 360℃ LiOH분위기에서는 열처리변수가 증가할수록 부식저항성이 낮아지는 경향을 보이며, PK1의 경우 중간범위의 열처리변수인 $\sum A=4.09\times10^{-19}$hr일 때 부식저항성이 가장 우수하게 나타났으나 아직 천이전 영역(pre-transition region)이므로 더 실험이 진행되어야 자세한 결과를 알 수 있을 것으로 사료된다.

그림 4는 열처리변수가 부식저항성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 120일 부식시험 후 열처리변수에 따른 무게 증가량을 도시화 한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리변수가 증가할수록 무게 증가량이 현저하게 증가하는 것을 알 수

있는데, 특히 열처리변수를 3.95×10^{-20}hr이하로 조절할 때 부식저항성이 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 Zircaloy-4에 대한 다른 연구자들의 실험결과[2-6]와 비교할 때 Nb이 첨가된 합금에서는 부식저항성에 미치는 열처리변수의 영향이 상반되는 결과를 보이며, 이러한 사실로 보아 Nb이 첨가된 합금에서는 다른 부식기구가 작용됨을 짐작할 수 있다. 즉 Nb합금의 부식은 기지조직내에 고용되는 Nb량과 고용도 이상으로 첨가하였을 경우 열처리에 의해 형성되는 Nb석출상에 의해 크게 달라진다고 보고[7]되고 있는데 M5합금의 경우 중간열처리를 600℃이하로 수행했을 때 가장 우수한 내식성이 보인다는 연구결과와 잘 일치하는 경향을 보인다. 즉 열처리조건이 모두 600℃이하인 A-process의 경우 가장 우수한 내식성이 나타나고 있다.

그림 5는 열처리변수가 미세 조직에 미치는 영향을 조사하기 위해서 광학현미경을 통해 관찰한 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리변수가 증가할수록 가공조직이 감소하고 재결정이 촉진되는 것으로 보여진다.

그림 6에서는 열처리변수의 변화에 다른 석출물의 크기변화를 전형적으로 보여주고 있다. 특히 열처리변수가 석출물 크기 변화에 미치는 영향을 정량적으로 평가하기 위해서 A, C, F세 가지의 공정을 갖는 시편을 570℃에서 2시간 동안 열처리한 후 TEM을 통해 300개 이상의 석출물을 선택해서 석출물 크기를 평균했을 때 열처리변수의 변화에 따른 석출물 크기 변화는 표 3과 같다. 열처리변수가 작을 때는 크기가 비교적 작은 석출물들이 결정의 입계나 입내에 무관하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 석출물의 조성은 $ZrCr_2$의 C14 Labers 형의 Zr(Fe, Cr) 형태이며, 일부 큰 석출물에서는 Nb이 함유된 $ZrNb(FeCr)_2$형태의 석출물이 관찰되기도 하였다.

이상에서 알 수 있는 바와 같이 열처리변수가 증가할수록 석출물의 크기가 증가하고 그에 따라 내식성이 감소함을 알 수 있다. 아직까지는 Nb이 포함된 합금에서의 열처리변수와 내식성의 상관관계에 대한 조사가 많이 이루어 지고 있지는 않았지만, 최근의 보고[9,10]에 의하면 새로운 부식기구를 제안하고 있다. 즉 열처리변수가 증가함에 따라 석출물의 크기와 분율이 증가하고, 그에 따라 부식반응 중에 산화막내에 산화되지 않은 상태로 남아있을 확률은 증가하게 된다. 산화막내에 큰 석출물이 많이 존재하면 석출물의 산화에 의한 산화막 내 압축응력을 감소시켜서 주상정 산화막 구조에서 등축정 구조로의 변환이 빨라지게 된다. 이렇게 등축정 구조로 산화막이 변함에 따라 산화막 표면으로부터 부식반응이 일어나는 금속/산화막 계면으로의 산소이동의 이동경로가 줄어들어 부식속도는 빨라지게 된다.

4. 결론

Zr-based 합금은 열처리 변수가 증가함에 따라서 천이전 영역에서의 부식 저항성이 감소하였다. 그리고 열처리 변수가 증가할수록 석출물이 점차 조대해 지는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 부식저항성이 석출물의 크기와 관계있음을 보였고 이는

Zircaloy-4에서와는 상반된 경향이 나타난다. 이상과 같은 결과를 토대로 Nb이 함유된 합금에서 조대한 석출물은 부식저항성을 감소시키므로 우수한 부식저항성을 갖는 합금을 얻기 위해서는 석출물의 크기가 작아질 수 있도록 중간열처리온도를 적절히 조절하여야 할 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 과제의 일환으로 수행된 것입니다.

Reference

[1] E. Steinberg, H. G. Weidinger, and A. Schaa, ASTM STP 824, (1984) pp. 106-122.
[2] F. Garzarolli, E. Steinberg, and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023,(1989) pp. 202-212.
[3] H. Anada, K. Nomoto, and Y. Shida, ASTM STP 1245, (1994) pp. 307-327.
[4] T. Thorvaldsson, T. Andersson, A. Wilson, and A. Wardle, ASTM STP 1023 (1989) pp128-140.
[5] J. P. Poster, J. Dougherty, M. G. Burke, J. F. Bates, and S. Worcestor, J. Nucl. Mater., 173 (1990) pp. 164-173.
[6] P. Rudling, H. Pattersson, T. Thorvaldsson, and T. Andersson , ASTM STP 1023 (1989) pp. 213-226.
[7] J. P. Mardon, D. Charquet, and J. Senevat ASTM STP 1354 (2000) pp. 505-524
[8] H. G. Kim, Y. S. Lim, M. Y. Wey, and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met.& Mater., 37, (1999) 584
[9] J. H. Baek, Y. H. Jeong, I. S. Kim, J. Nucl. Mater., 280 (2000) pp. 235-245
[10] 백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 정용환, 김인섭, 한국원자력학회 '98 춘계학술발표회 논문집' 권2호,(1998) pp.142-147.

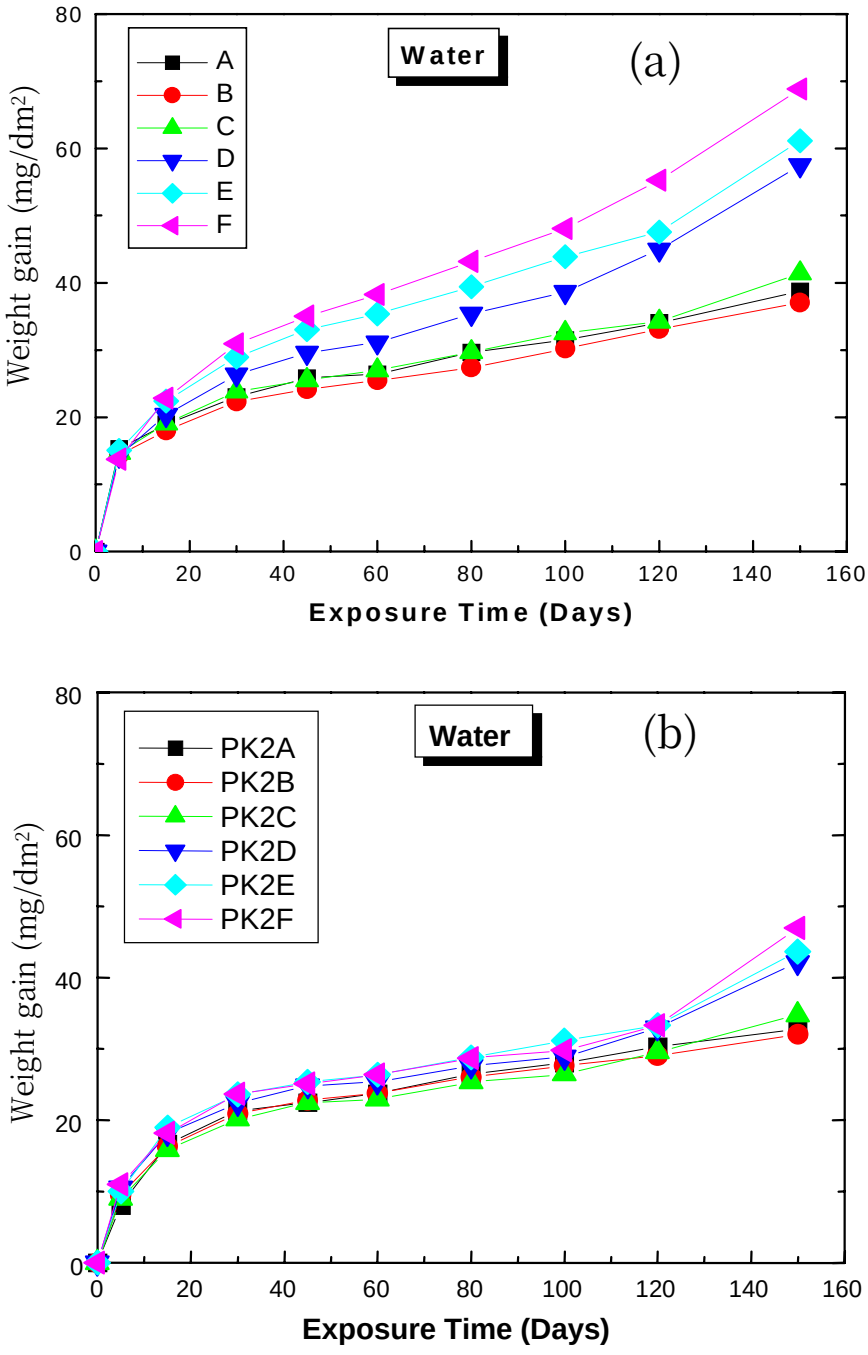

Fig. 1. Corrosion behavior at 360℃ in Water of Zr-Nb based alloys (a) PK1, (b) PK2

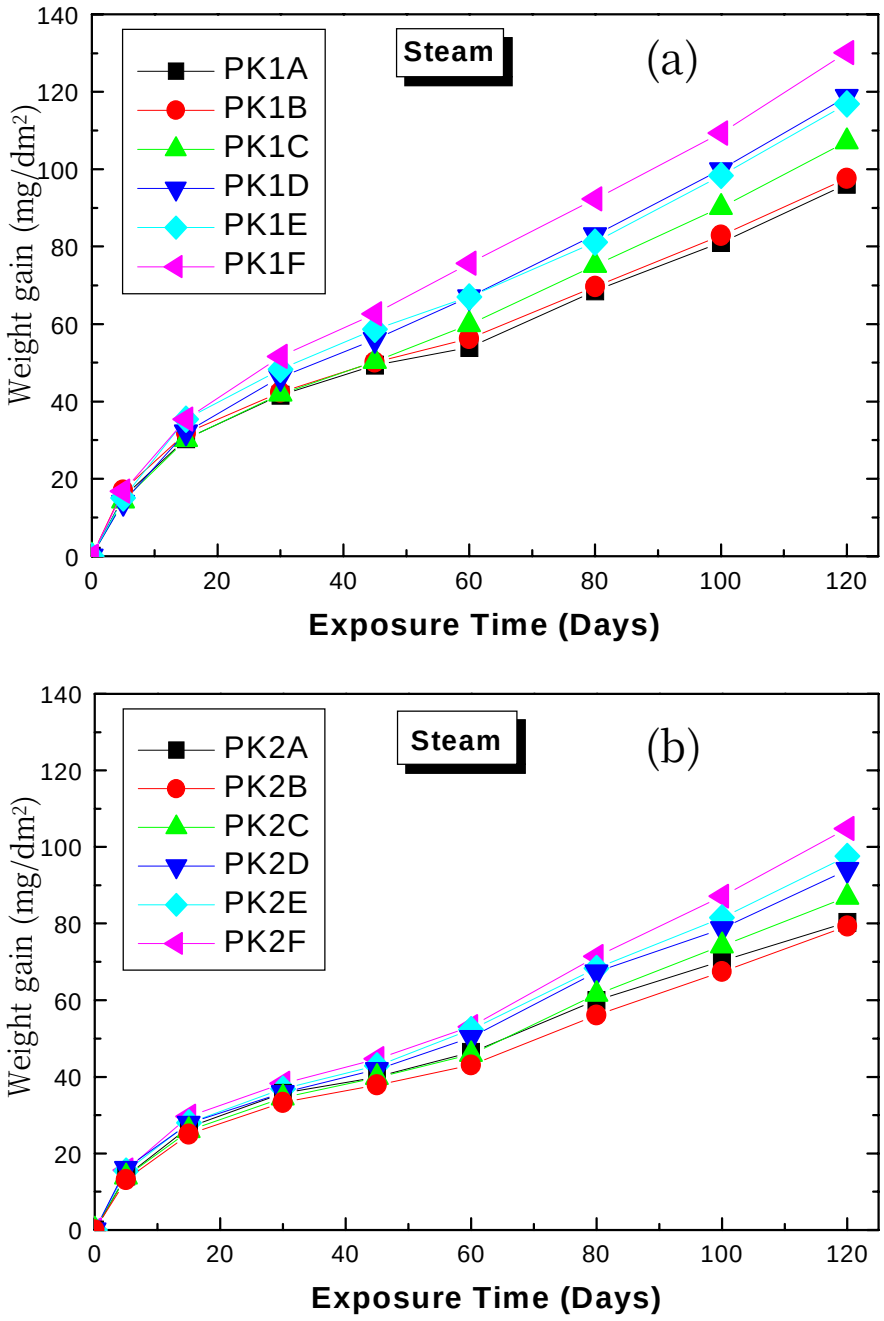

Fig. 2. Corrosion behavior at 400℃ in steam of Zr-Nb based alloys (a) PK1, (b) PK2

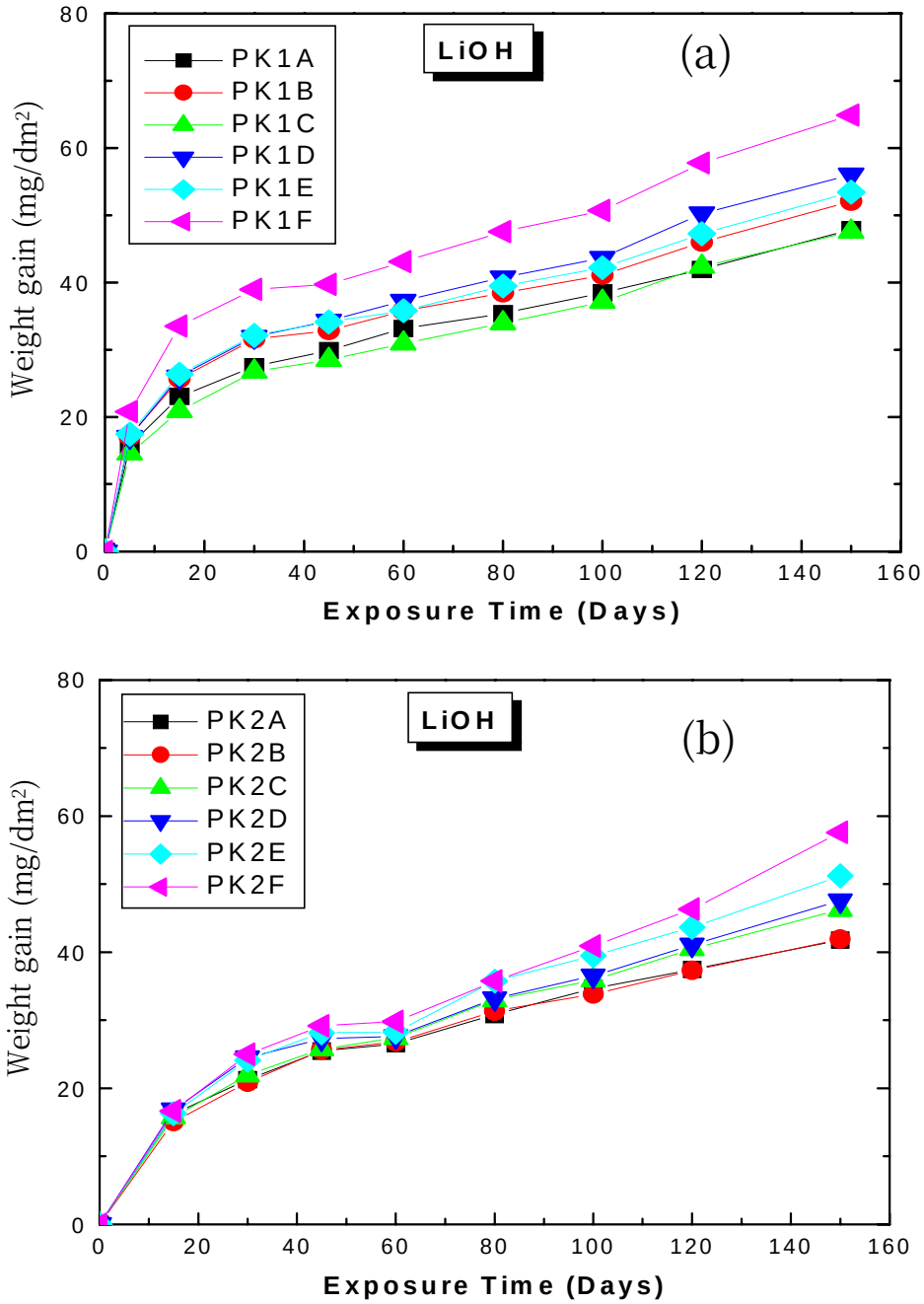

Fig. 3. Corrosion behavior at 360℃ in LiOH of Zr -Nb based alloys (a) PK1, (b) PK2

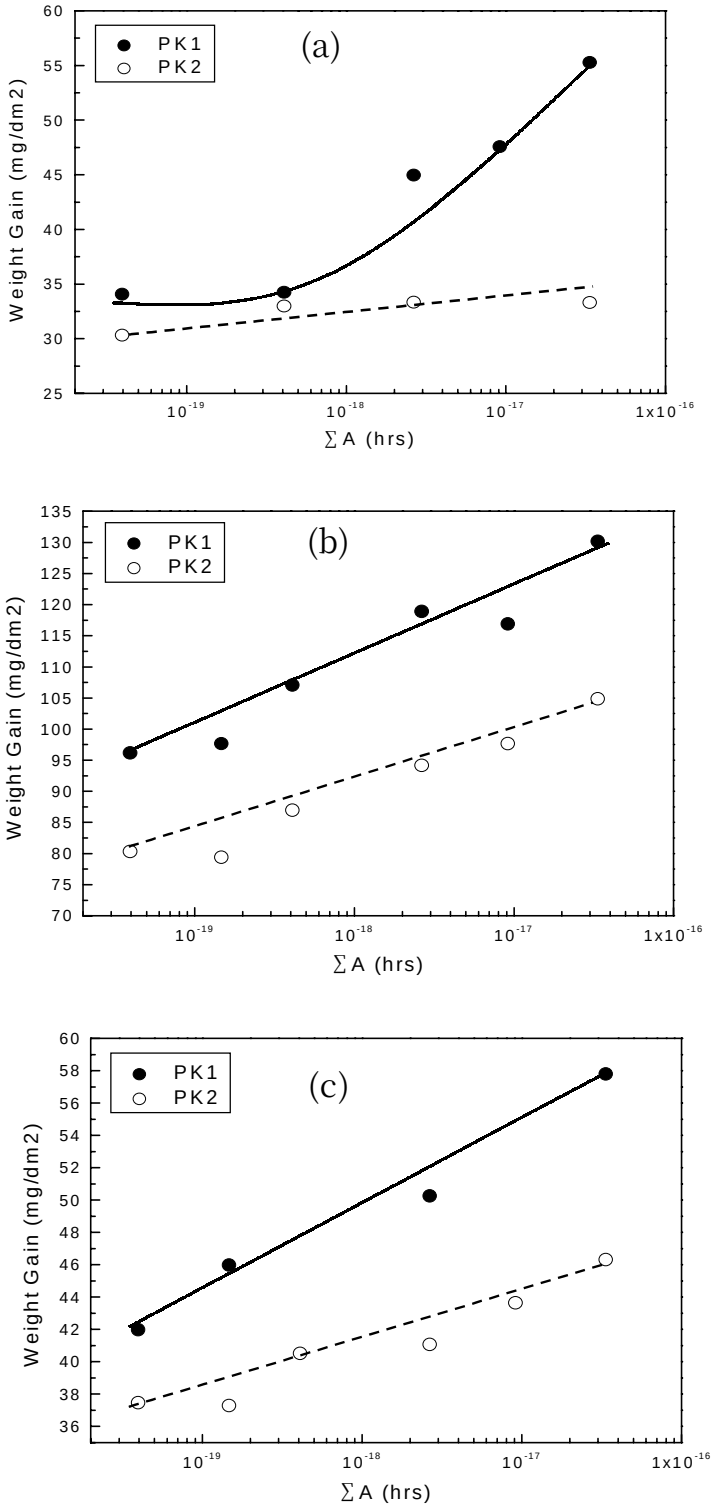

Fig. 4. Weight gain versus annealing parameter at (a) 360℃ water, (b) 400℃ steam, and (c) 360℃ LiOH for 120 days

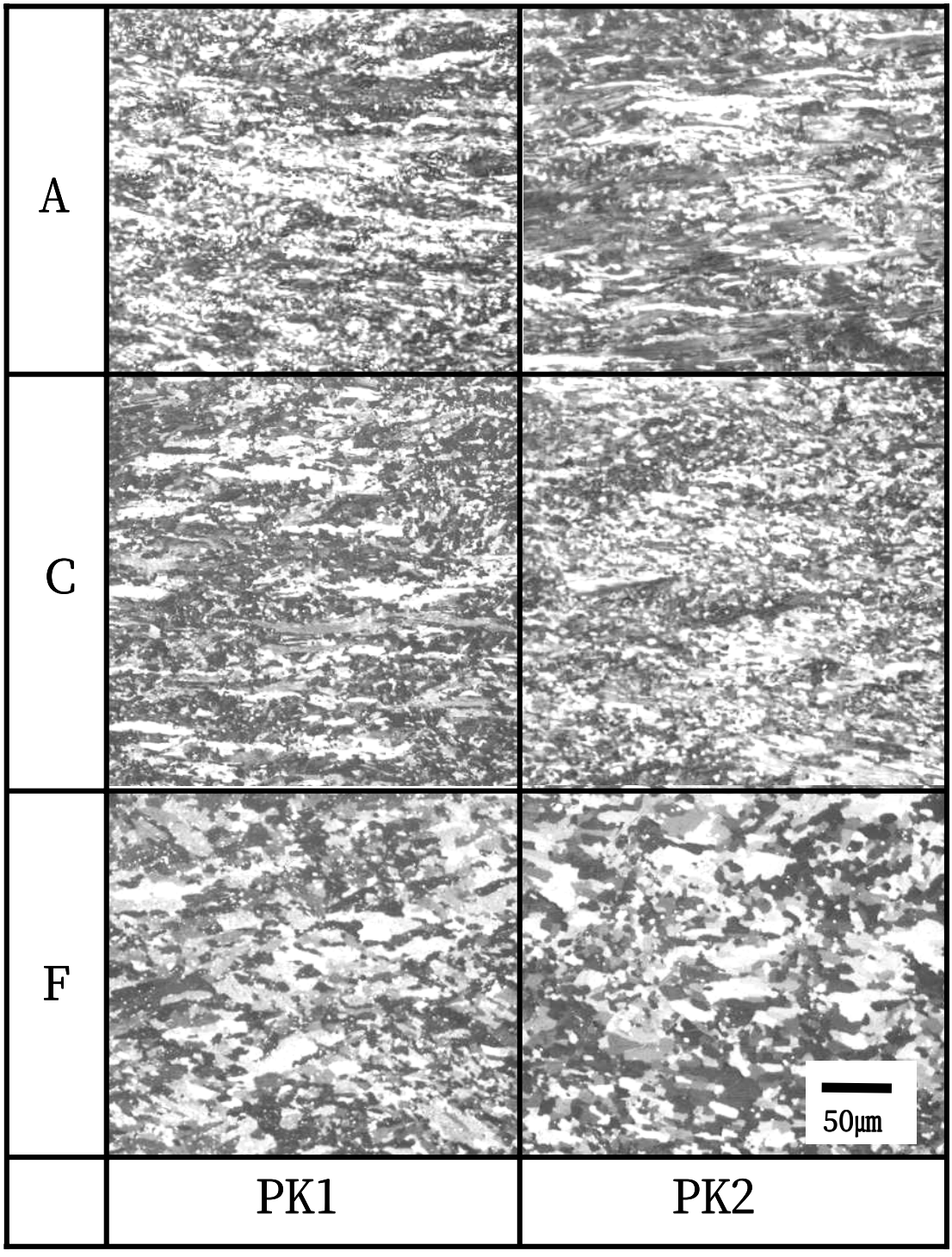

Fig. 5. Optical micrographs of the PK alloys with annealing parameters ; (A) $\sum A=3.95\times10^{-20}$hr, (C) $\sum A=4.09\times10^{-19}$hr, (F) $\sum A=3.35\times10^{-17}$hr

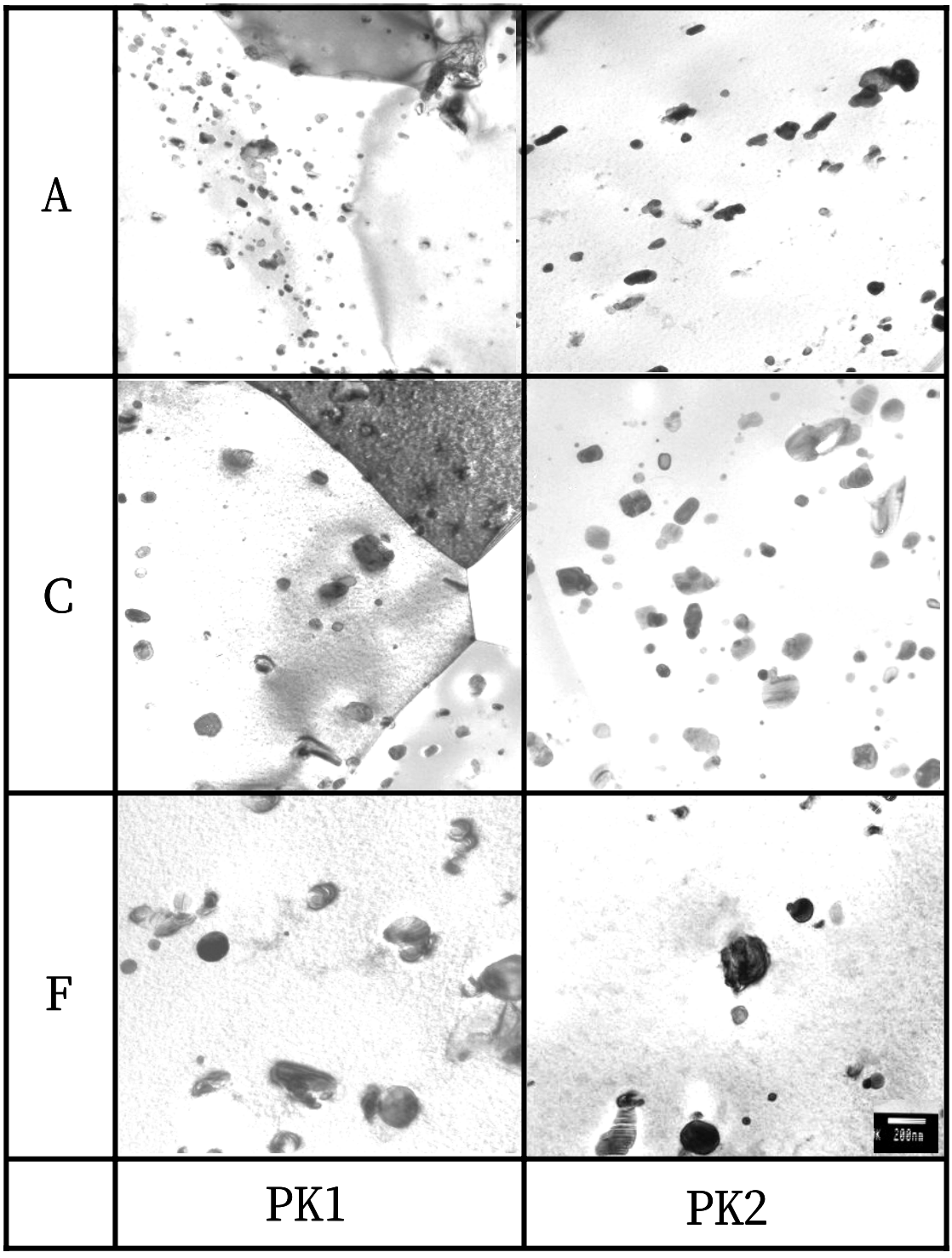

Fig. 6. TEM micrographs of the PK alloys with annealing parameters ; (A) $\sum A=3.95\times10^{-20}$hr, (C) $\sum A=4.09\times10^{-19}$hr, (F) $\sum A=3.35\times10^{-17}$hr

Table 1. Chemical composition of the PK-alloys

Alloy	Chemical composition(wt.%)			
	Nb	Sn	Fe+Cr+Mn	Zr
PK1	0.4	0.8	0.55	bal.
PK2	0.2	1.1	0.55	bal

Table 2. Manufacturing processes of the specimens

Process	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
β-treatment	1020℃ 30min	1020℃ 30min	1020℃ 30min	1020℃ 30min	1020℃ 30min	1020℃ 30min
16t ↓						
Hot rolling	590℃ 30min	590℃ 30min	590℃ 30min	590℃ 30min	590℃ 30min	590℃ 30min
6.4t ↓						
Annealing	590℃ 3hr	590℃ 3hr	630℃ 3hr	670℃ 3hr	590℃ 3hr	730℃ 3hr
4.0t ↓ 1st C.R.						
1st Recrystallization	580℃ 2hr	630℃ 2hr	630℃ 2hr	670℃ 2hr	730℃ 2hr	730℃ 2hr
2.4t ↓ 2nd C.R.						
2nd Recrystallization	570℃ 2hr	570℃ 2hr	630℃ 2hr	670℃ 2hr	570℃ 2hr	730℃ 2hr
0.9t ↓ 3rd C.R						
Final Annealing	470℃ 2.5hr	470℃ 2.5hr	470℃ 2.5hr	470℃ 2.5hr	470℃ 2.5hr	470℃ 2.5hr
ΣA (hr)	3.95×10^{-20}	1.47×10^{-19}	4.09×10^{-19}	2.65×10^{-18}	9.61×10^{-18}	3.35×10^{-17}

Table. 3 Average precipitate sizes with annealing parameters

	A	C	F
	$\sum A=3.95\times10^{-19}$hr	$\sum A=4.09\times10^{-19}$hr	$\sum A=3.95\times10^{-19}$hr
PK1	52nm	69nm	85nm
PK2	69nm	80nm	103nm