

Zr-xNb합금의 미세조직과 부식특성에 미치는 냉각속도와 Nb함량의 영향

Effect of Cooling Rate and Nb-content on Microstructure and Corrosion of Zr-xNb Alloys

이경옥, 김종성, 이명호, 정용환

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

원창환

충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

Zr-Nb 합금의 미세조직 및 부식특성에 미치는 냉각속도와 Nb 함량의 영향을 조사하기 위하여 4종류의 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%)합금 시편을 제조하여 1020℃에서 30분동안 가열 후 수냉, 유냉, 공냉의 방법으로 냉각시켰다. 이들 시편에 대해서 400℃ 부식시험 및 미세조직 관찰을 수행하였다. Nb함량이 증가할수록 동일 냉각속도에서 Widmanstätten 조직에서 Martensite 조직으로 미세조직이 변하며 내식성도 감소하는 경향을 보였다. 동일 조성의 합금에서 냉각속도가 늦을수록 lath의 폭은 커지며 내식성도 증가하는 경향을 나타냈다. 냉각속도 및 Nb함량에 따른 내식성은 Zr 기지내에 과포화 된 Nb의 분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effect of cooling rate and Nb-content on the microstructure and corrosion characteristics of Zr-Nb alloys, four kinds of Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) alloys were designed and manufactured. The corrosion test and microstructural study were performed for the specimens which were heat-treated at 1020℃ for 30minutes and then cooled by water quenching, oil quenching and air cooling. The addition of Nb enhanced the change of microstructure from Widmanstätten to Martensite and decreased the corrosion resistance even in same cooling rate. In the equal Nb-content, the lath width and corrosion resistance increased with decreasing the cooling rate. It is considered that corrosion resistance would be related with the distribution of supersaturated Nb in Zr matrix.

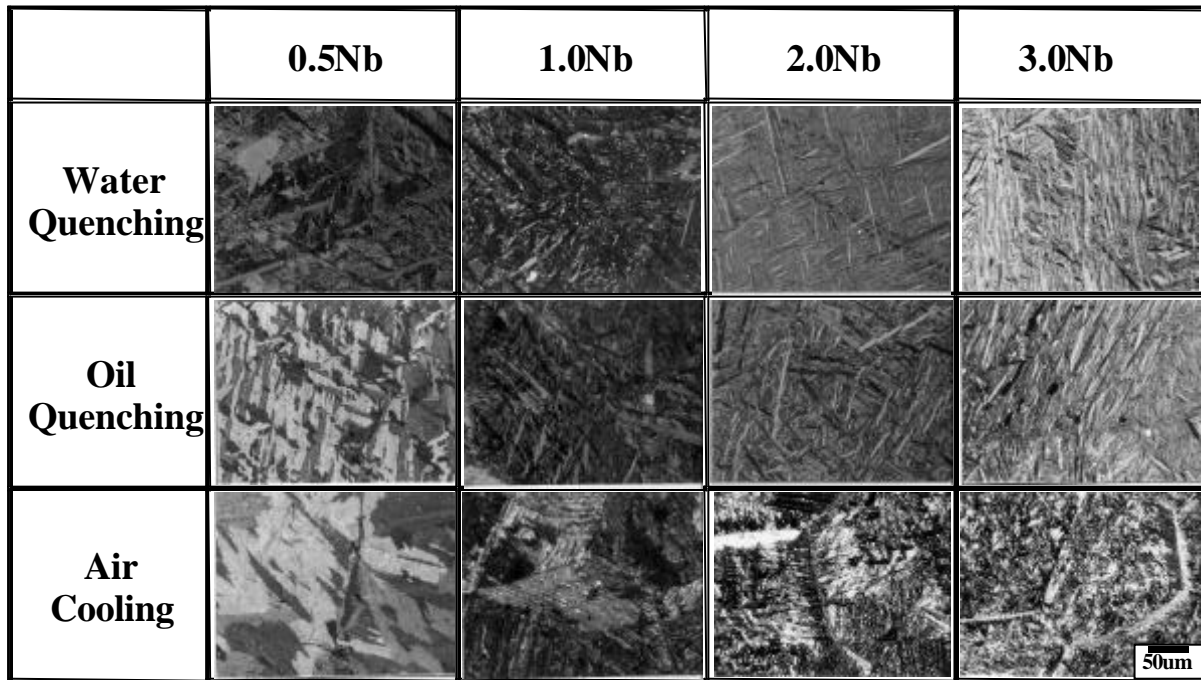
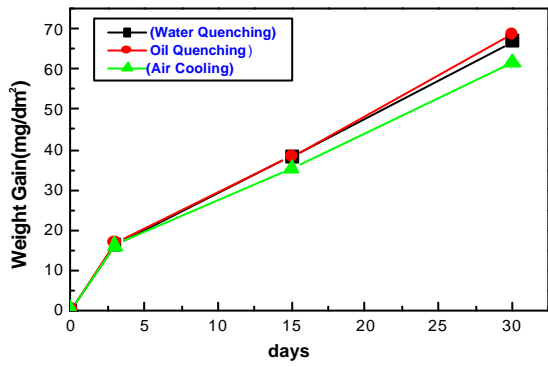
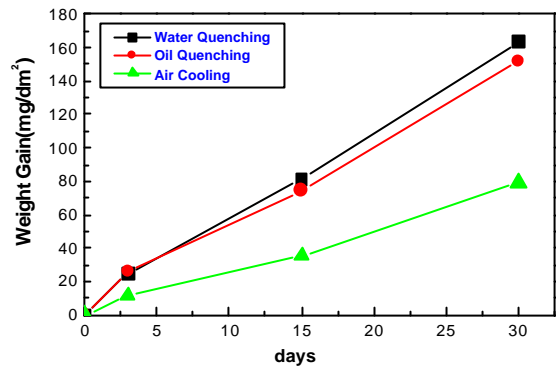


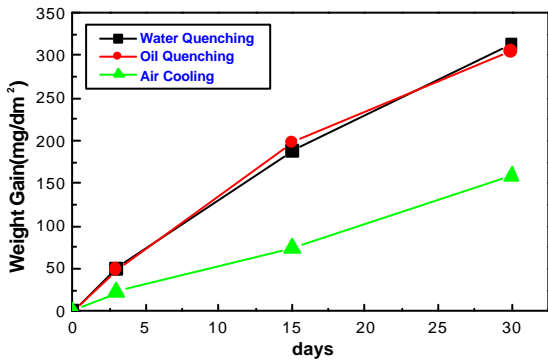
Fig. 1 Microstructure of beta-quenched Zr-xNb alloys with different cooling rate



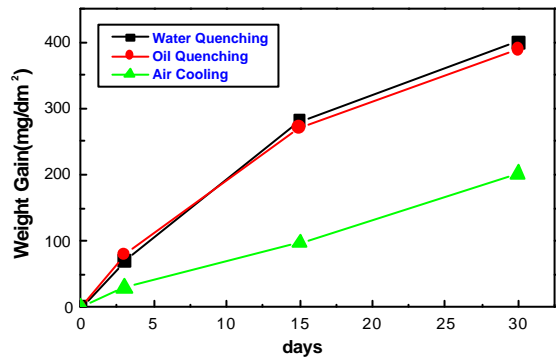
(a) 0.5Nb



(b) 1.0Nb



(c) 2.0Nb



(d) 3.0Nb

Fig. 2 Corrosion behavior of beta-quenched Zr-xNb alloy

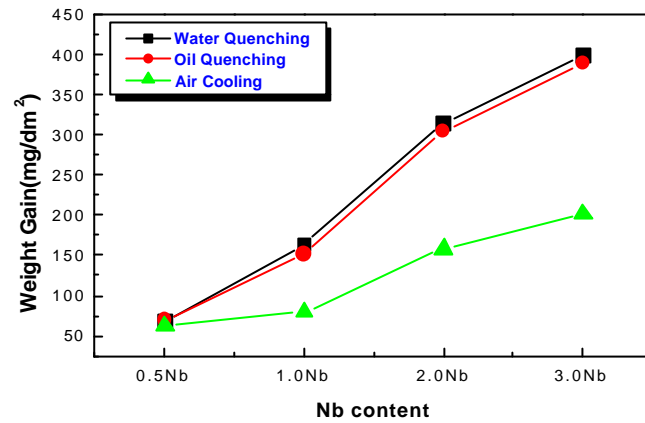


Fig. 3 Corrosion behavior of beta-quenched Zr-xNb alloy with Nb content

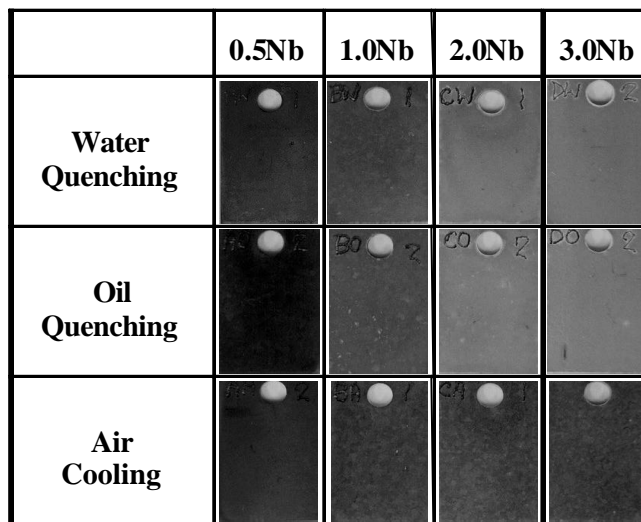


Fig. 4 Surface appearance after corrosion test at 400 °C steam for 30days

1. 서 론

Zr 합금은 낮은 열 중성자 흡수성, 우수한 내식성 및 높은 기계적 강도 등의 특성을 가지고 있기 때문에 원자력 발전소의 핵연료 피복관 및 구조재료로 널리 사용되고 있다[1]. 그러나 현재 원자력 발전소의 가동조건이 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도, 열효율을 향상시키기 위한 고온가동, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고평온 운전 등으로 인하여 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 따라서 서구 원전 선진국에서는 Zr합금의 부식저항성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근에 개발되고 있는 핵연료 피복관용 신합금의 경향을 보면 러시아에서 오랫동안 사용해 오던 Zr-1Nb 합금과 서구권에서 사용해오던 Zircaloy-4계 합금을 기본으로 하여 개발하고 있는 추세이다[2~4]. 미국의 Westing House에서 개발한 Zirlo(Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe)합금[2]이나 일본의 NDA(Zr-0.1Nb-1.0Sn-0.27Fe-0.16Cr)[3]합금은 Nb가 첨가된 합금이며, 프랑스의 M5(Zr-1Nb)[4]는 러시아의 1Nb 합금을 기본으로 하여 개발된 합금이다. 이와 같은 신합금들의 경향을 보면 공통적으로 Nb를 첨가하여 내식성과 기계적 특성을 향상시키고 있다. 그러나 Nb가 첨가된 합금은 동일 조성을 가질지라도 제조자마다, 시험자마다 각기 다른 결과를 보인다. 이는 Zr-Nb 합금이 thermo-mechanical 처리에 따라 미세조직이 크게 변하고 이에 따라 부식특성이 매우 민감하다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 Nb 첨가량을 변화시킨 4 종류의 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0) 합금을 제조하였고, 이들 합금에 대하여 β 영역까지 가열 후 냉각속도를 달리하는 열처리를 수행하여 냉각속도변화에 따른 미세조직변화가 부식특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 4종류의 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 합금을 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법으로 400g의 button형태로 제조하였으며, 용해는 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하여 5회 반복 실시하였다. 제조된 button형 ingot은 ingot 내의 합금조성을 균질화시킬 목적으로 β 영역의 온도인 1020℃에서 30분 동안 용체화처리를 한 후 수냉하였다. β 열처리된 시편은 650℃에서 30분동안 예열한 후 60%의 압하율로 열간 압연을 수행하였다. 열간압연 후 고진공 열처리로를 이용하여 650℃의 온도에서 3시간동안 균질화 열처리를 실시하였다. 그리고 약 50%의 압하율로 3회의 냉간압연을 실시하여 판상의 시편으로 제조하였는데, 냉간압연 중 도입된 조직의 응력을 제거하기 위하여 압연 중간에 고진공 열처리로를 이용하여 650℃의 온도에서 3시간동안의 중간 열처리를 수행하였다.

이와 같이 두께가 1mm로 제조된 판상의 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 시편은 부식시험을 위해 1×1.5cm의 크기와 분석을 위하여 10×10 mm의 크기로 각각 절단하여 석영판에 진공 봉입하였다. 부식시험 전에 부식에 미치는 냉각속도의 영향을 조사하기 위하여 각 조성의 시편을 β 영역인 1020℃에서 30분 동안 유지한 후 수냉, 유냉 및 공냉 시키는 방법으로 냉각속도를 달리하여 시편을 준비하였다.

이와 같이 열처리된 시편은 SiC 연마지로 2400번까지 연마한 후, 400℃ Steam(1500psi) 조건의 Autoclave에서 ASTM G2 절차에 따라 부식시험을 수행하였다.

냉각속도에 따른 미세조직의 변화는 광학현미경으로 관찰하였고, 냉각속도에 따른 부식저항성은 산화반응에 따른 무게 증가량으로 평가되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 냉각속도 및 Nb 함량에 따른 미세조직 변화 관찰

Zr-Nb 합금은 Nb 함량 및 thermo-mechanical 처리의 변화에 매우 민감하다고 알려져 있다[5]. 따라서 이러한 미세조직에 따른 부식저항성의 차이를 조사하기 위하여 β 영역인 1020°C에서 30분간 유지후 수냉, 유냉, 공냉시키는 방법으로 냉각속도를 달리한 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 시편에 대하여 광학현미경 분석이 수행되었다.

각 시편에 대한 광학현미경 미세조직 결과를 그림 1에 나타내었다. 0.5Nb 합금의 경우 수냉한 시편에서는 Martensite와 Widmanstatten 혼합조직이 관찰되며 유냉시편에서는 Widmanstatten 조직이, 그리고 공냉시편에서는 유냉시편에서보다도 lath의 폭이 상당히 커진 Widmanstatten 조직이 관찰된다. 이와같이 동일 조성일지라도 냉각속도에 따른 조직의 차이를 보이는 것은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 수냉의 경우 냉각속도가 매우 빠르기 때문에 냉각시 β -Zr이 α' 상으로 무확산 전단 변태를 겪는다. 그 결과 미세한 침상의 α' -Zr을 포함하는 Martensite 조직이 생성되며, 유냉시에는 냉각속도가 느리기 때문에 약간의 확산시간이 주어지고 따라서 Widmanstatten조직이 생성되는 것으로 보인다. 또 냉각속도가 가장 느린 공냉시편에서는 확산이 더 많이 이루어져 유냉에서보다도 lath의 폭이 더 커졌으나 둥근 결정립이 생성될 정도로 확산시간이 충분히 길지는 않아 Widmanstatten과 둥근 결정립의 중간조직이 형성된 것으로 보인다.

그러나 1.0Nb이상의 합금에서는 수냉한 시편과 유냉한 시편 모두 미세한 Martensite 조직을 보이고 있으며, 유냉한 시편의 조직이 수냉시편의 조직보다 lath의 폭이 약간 넓은 것을 제외하고는 다른 미세조직적 차이는 관찰되지 않는다. 또, 2.0이상의 high-Nb합금의 경우, prior β -boundary 부근의 Widmanstatten 조직과 내부의 Martensite 혼합조직을 보이고 있다. 수냉시의 Nb 함량에 따른 미세조직 변화를 보면 4종류의 합금 모두에서 Martensite 조직이 관찰되었으나, Nb의 함량이 높을수록 lath의 폭이 작은 미세한 Martensite조직을 보이고 있다. 마찬가지로 유냉과 공냉한 시편에서도 Nb 함량이 증가할수록 결정립이 미세해지는 경향을 보이고 있음이 관찰된다. 이러한 경향은 Nb 함량이 증가함에 따라 냉각시 핵생성 site가 많아져서 결정립이 미세해지는 것으로 사료된다.

3.2 부식특성에 미치는 냉각속도 및 Nb의 영향

Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 2원계 합금에서 냉각속도 및 Nb의 함량변화가 부식거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 400°C Steam(1500psi) 분위기에서 부식시험을 수행하였다. 그림 2는 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 합금의 30일 data를 시간에 따른 무게증가량으로 나타낸 그래프이다. 0.5Nb 합금의 경우 공냉한 시편의 무게증가량이 가장 낮으나 수냉, 유냉한 시편의 무게증가량과 그리 큰 차이는 보이지 않는다. 이는 Nb의 함량이 고용도(0.5wt%) 이하이기 때문에 냉각속도에 관계없이 Nb가 고르게 분포하는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한 1.0Nb 이상(고용도 이상)의 합금에서 수냉 및 공냉한 합금의 무게 증가량은 비슷하지만, 공냉한 합금의 무게증가량보다는 월등히 높은 것을 관찰할 수 있다. 이러한 부식저항성의 변화가 일어나는 이유를 앞서 설명한 미세조직과 관련하여 설명하면, 비교적 냉각속도가

빠른 Martensite 변태에서는 β -Zr이나 β -Nb과 같은 제 2상이 형성되기 어려우므로 첨가된 Nb합금은 모두 기지조직내에 과포화상태로 존재한다. 그런데 Nb가 기지조직 내에 고용도 이상으로 너무 많은 양이 존재하면 Zr의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있다[5]. 또한, 냉각속도가 느리면 어느정도의 확산이 수반되기 때문에 과포화 고용체로 존재하던 Nb가 확산하여 β -Nb상을 형성하는데 β -Nb는 부식저항성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고되기도 한다[6]. 따라서 비교적 냉각속도가 빠른, Martensite 조직을 갖는 수냉·유냉한 시편보다 냉각속도가 느린 공냉시편이 부식저항성이 좋은 것으로 사료된다.

그림 3은 수냉, 유냉, 공냉한 Zr-xNb합금에 대하여 Nb 함량에 따른 부식특성을 나타낸 그래프이다. Nb 함량이 많을수록 무게증가량이 크게 증가하는 것으로 보아 Nb 함량의 증가에 따라 부식저항성은 저하되는 것을 알 수 있다. Nb 함량이 많을수록 기지조직내에 과포화상태로 존재하는 Nb의 양도 증가하기 때문에 부식저항성이 저하되는 것으로 사료되는데 고용도 이상의 Nb를 첨가할 경우 부식저항성이 감소한다는 Isobe의 연구결과[7]와도 일치한다. 이 그래프에서도 0.5Nb(고용도 이하)합금에서는 냉각속도에 따라 부식저항성에 큰 차이가 없는 것을 관찰할 수 있으며, 냉각속도가 작을수록 우수한 부식저항성을 보임을 알 수 있다.

그림 4는 냉각속도를 변화시킨 Zr-xNb(x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0wt%) 합금에 대하여 400℃ Steam(1500psi)조건에서 30일동안 부식시험한 후 표면사진을 관찰한 결과이다. Nb가 고용도 이하로 첨가된 0.5Nb합금을 제외하면, 냉각속도가 비교적 큰 수냉과 유냉합금에서 White Oxide가 많이 형성되었음을 관찰할 수 있으며, 냉각속도가 작은 공냉합금에서는 표면상태에 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 또한 Nb함량이 높을수록 White Oxide가 많이 형성되었음을 관찰할 수 있는데 표면상태 변화가 이상에서 고찰한 냉각속도 및 Nb 함량에 따른 부식 경향성과 일치하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Zr-Nb 합금에 대하여 미세조직 변화와 부식특성에 미치는 Nb 함량 및 냉각속도의 영향에 대하여 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Nb 함량이 증가할수록 동일 냉각속도에서 Martensite 생성이 용이해지며, Nb의 고용한을 기준으로 다른 조직적인 특성을 보인다.
- 2) 냉각속도가 늦을수록 동일 조성에서도 Widmanstätten 조직의 lath폭은 커지는 것으로 나타났으며, 2.0Nb 이상이 첨가된 합금에서는 유냉의, 비교적 느린 냉각속도에서도 Martensite 조직이 형성된다.
- 3) Nb를 고용도 이하로 첨가한 0.5Nb 합금에서는 냉각속도의 변화가 부식 특성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 관찰되었다.
- 4) 고용도 이상으로 Nb를 첨가한 합금에서는 냉각속도가 느릴수록 높은 부식저항성을 보인다. 이는 늦은 냉각속도로 인하여 기지내에 과포화 고용체로 존재하던 Nb가 확산하여 부식저항성이 큰 β -Nb를 형성하기 때문이라고 사료된다.

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] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour and E. Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023(1989) 227
- [3] K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada, S. Hagi, Amer. Nucl. Soci, Portland, Oregon, March 2-6, (1997) 318
- [4] J.P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquer, J. Senevat : Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 405
- [5] V.F. Urbanic, R.W. Gilbert : IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor Environments, Portland, Oregon, 11-5 Sept. (1989)
- [6] IAEA, IAEA-TECDOC-684, p.7 ~24, IAEA, Vienna (1993)
- [7] T. Isobe and Y. Matsuo : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 346