

Zr-Nb계 신합금의 미세조직과 부식에 미치는 열처리의 영향

Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Corrosion Characteristic of Zr-Nb Alloy

김정민, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr-Nb 신합금의 열처리에 따른 미세조직과 부식특성을 조사하기 위하여, 열처리공정을 달리하여 시편을 준비한 후 400°C steam 분위기 하에서의 Autoclave 부식시험, 미소경도시험 및 미세조직을 관찰하였다. 열처리에 따른 부식특성은 미세조직변화 관점에서 해석되었다. Zr-1Nb-0.2Cu 합금의 부식특성은 열처리에 매우 민감하게 변화하는 것으로 관찰되었으며 β -quenching 후 냉간 가공을 도입하는 것이 β -quenching 후 바로 aging 처리를 하는 것보다 내식성이 향상되는 것으로 나타났다. 이는 제조공정에서 열처리 시간, 온도, 그리고 냉간 압연의 도입에 따라 석출물의 형성이 다르기 때문이며 Nb 첨가합금의 부식은 석출물 특성에 의해 지배받는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effect of heat treatment on the microstructure and corrosion characteristic of a Zr-Nb alloy, specimens prepared through various kinds of processing and heat treatment were used. Autoclave corrosion test under the steam condition at 400°C, microhardness test and O/M & SEM studies have been carried out. The corrosion characteristics of heat treated specimens were compared in relation to their microstructures to clarify the relationship between microstructure and corrosion characteristic. In Zr-1Nb-0.2Cu alloy the corrosion characteristic was observed to be significantly affected by heat treatment and the introduction of cold rolling after β -quenching was indicated to increase the corrosion resistance probably because the formation of precipitate was influenced by that process. The corrosion characteristics of Zr-Nb alloys was thought to be controlled by the characteristics of precipitates formed during processing.

1. 서론

원자력 발전소의 가동조건이 열효율을 향상시키고 원전 1차계통의 방사선량 감소를 위해 고온, 고평H를 요구함에 따라 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4의 사용은 점차 어려워지는 추세이다. 이에 따라 보다 가혹한 조건에 견딜 수 있는 피복관용 Zr 신합금의 연구가 활발히 진행되어왔다. 최근에 Nb이 첨가된 합금에 대한 많은 연구가 수행 중에 있으나 이미 상용중인 Zircaloy계 합금과는 달리 열처리 공정이 아직 최적화 되어 있지 못하다. 이는 합금 계마다 열처리에 대해 민감성과 반응이 다르기 때문이다.

Zr-2.5%Nb 합금의 경우에 열처리에 따라 내식성이 크게 달라지는 것으로 보고되고 있는데 [1,2], 일반적으로 준안정상인 β -Zr상이 석출될 경우에 내식성은 저하되며 안정상인 β -Nb상이 석출될 경우에는 내식성이 증가되는 것으로 알려져있다.

신합금이 실제로 상용화되기 위해서는 최적의 제조 공정이 확립되어야 하며, 특히 합금의 열처리에 따른 상변태 특성을 파악하는 것이 선행되어야하므로 Zr-Nb계 신합금의 합금조성과 열처리의 변화에 따른 미세조직의 변화와 그로 인한 부식특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위하여 (Zr-1Nb-0.2Cu)의 조성을 갖는 Zr-Nb계 합금을 설계 제작하였다. 우선 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button 형태의 ingot을 제조한 후 Fig. 1에서 보여주는 바와 같은 과정을 거쳐 약 1mm 두께의 판재를 제조하였다. 제조공정은 aging 열처리 전에 β -quenching을 하였는가 아니면 냉간 압연을 했느냐에 따라 두 조건으로 나누어지며, aging은 480, 580°C 두 가지 온도에서 500시간까지 행하여졌다.

열처리가 끝난 시편들은 부식특성을 평가하기 위해 15 x 20 x 1mm의 판재로 가공하고 SiC연마지로 2400번까지 연마하여 준비하였고, 400°C steam(1500psi)조건에서 Autoclave 시험을 실시하였다. 노출시간에 따른 무게증가량의 변화를 측정하여 내식성을 평가하였다.

열처리에 따른 미세조직의 변화를 간접적으로 조사하기 위해 미소경도계를 사용하여 경도 측정을 실시하였으며, 실제 미세조직의 변화는 O/M, SEM으로 관찰하였다. 관찰된 조직과 부식시험결과를 비교 분석하여 그 관계의 연관성을 밝히고자 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

열처리에 따른 석출물의 형성을 간접적으로 확인하기 위해 미소경도시험을 수행하였는데 그 결과는 그림 2와 같다. β -quenching 후 냉간 압연 없이 바로 aging 열처리한 경우, 480°C에서는 초기에 약간의 경도증가를 보이나 비교적 일정한 값을 보였고 580°C에서는 비교적 일정한 값을 계속 유지하였다. 480°C에서의 초기 경도증가는 석출물의 형성에 의한 것으로 추정되며 [3], 580°C에서 석출물에 의한 경도증가가 관찰되지 않은 것은 석출에 의한 경도증가가 회복과정에 의한 경도감소효과로 상쇄되었기 때문이 아닌가 사료된다. β -quenching 후 냉간 압연을 거쳐 aging한 시편은 모두 재결정과 함께 현저한 경도감소가 관찰되었는데, 580°C에서는 단시간(약 1시간)에 재결정이 일어나는데 반해 480°C에서는 약 20시간이상의 시간이 소요됨이 관찰되었다.

그림 3은 합금의 열처리에 따른 부식특성을 나타내주고 있다. 제조공정과 aging 온도에 상관없이 열처리 시간이 길어짐에 따라 점차 내식성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, β -quenching 후 냉간 가공한 시편이 그렇지 않은 경우보다 현저하게 향상된 내식성을 보이며 고온에서 열처리한 경우가 보다 빠른 내식성 증가를 나타냈다. 가장 우수한 내식성을 보이는 시편은 β -quenching 후 냉간 압연을 거쳐 480°C에서 50시간 aging한 경우였다. Nb이 약 1%이상 함유된 Zr-Nb계 합금에서 β -quenching 후 시효처리에 의해 내식성이 증가하는 것은 여러 연구자에 의해 이미 보고되었으며 β -Nb의 형성이 그 원인이라고 제안된바 있다 [1,2,4].

그림 4의 O/M 사진은 Process와 열처리 온도에 따른 조직을 보여주고 있다. β -quenching 후 열처리한 경우(Condition 1) 열처리 온도에 따라 뚜렷한 조직의 차이는 관찰되지 않았으나 내식성은 현저한 차이를 보이고 있으며, β -quenching 후 냉간 압연의 과정을 거쳐 열처리한 경우(Condition 2) 열처리 온도에 따라 재결정된 조직과 그렇지 않은 조직의 뚜렷한 차이를 보이나 현저한 부식특성은 관찰되지 않았다. β -quenching 후 냉간 압연한 시편의 경우 냉간 압연이 β -Nb상의 석출을 촉진하여 내식성이 향상되는 것으로 사료되며 냉간 압연을 도입하지 않은 시편의 경우는 β -Nb상의 석출에 많은 열처리 시간이 요구되기 때문에 초기에는 내식성이 향상되지 않으나 오랜시간 열처리를 하면 β -Nb상의 생성이 많아질 것이므로 내식성은 점차적으로 향상되는 것으로 사료된다. SEM 조직사진(그림 5)은 같은 aging 온도와 시간에서 냉간 압연의 도입(Condition 2)에 의해 석출물의 형성이 뚜렷하게 촉진되었음을 보여주고 있다.

4. 결 론

Zr-1Nb-0.2Cu 합금의 경우 열처리에 따라 부식특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 관찰되었는데 이는 열처리 중 형성되는 석출물과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 미세한 석출물의 형성에 의해 내식성이 향상되는 경향을 보이는데 열처리 시간에 따라 석출물의 양이 점차 증가하는 경향을 보였다. 또한 aging온도의 증가와 열처리 전의 냉간 가공의 도입에 의하여 석출물의 형성은 뚜렷하게 촉진됨이 관찰되었고 이것이 현저한 내식성증가와 관련이 있는 것으로 생각되어진다. 따라서, Zr-Nb합금의 내식성을 극대화하기 위해서는 적절한 냉간 가공과 열처리에 의하여 석출물의 형성을 제어하여야 함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행 되었음.

참고 문헌

1. S. Kass, "Further Studies Defining the Aqueous Corrosion Performance of a Zirconium-Niobium-Copper Alloy", Corrosion-NACE, vol.27, no.10, pp. 443-448, 1971.
2. G.P. Sabol et. al, "Improved PWR Fuel Cladding", IAEA Technical Committee Meeting on Materials for Advanced Water Cooled Reactors, p. 122-, 1991.

3. C.D. Williams and R.W. Gilbert, "Tempered Structures of A Zr-2.5wt%Nb Alloy", Journal of Nuclear Materials, 18, pp. 161-166, 1966.
4. A.V. Nikulina, 'Metal Science Aspects of Zirconium-Base Reactor Material Production in the Soviet Union', ASTM 9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, 1990.

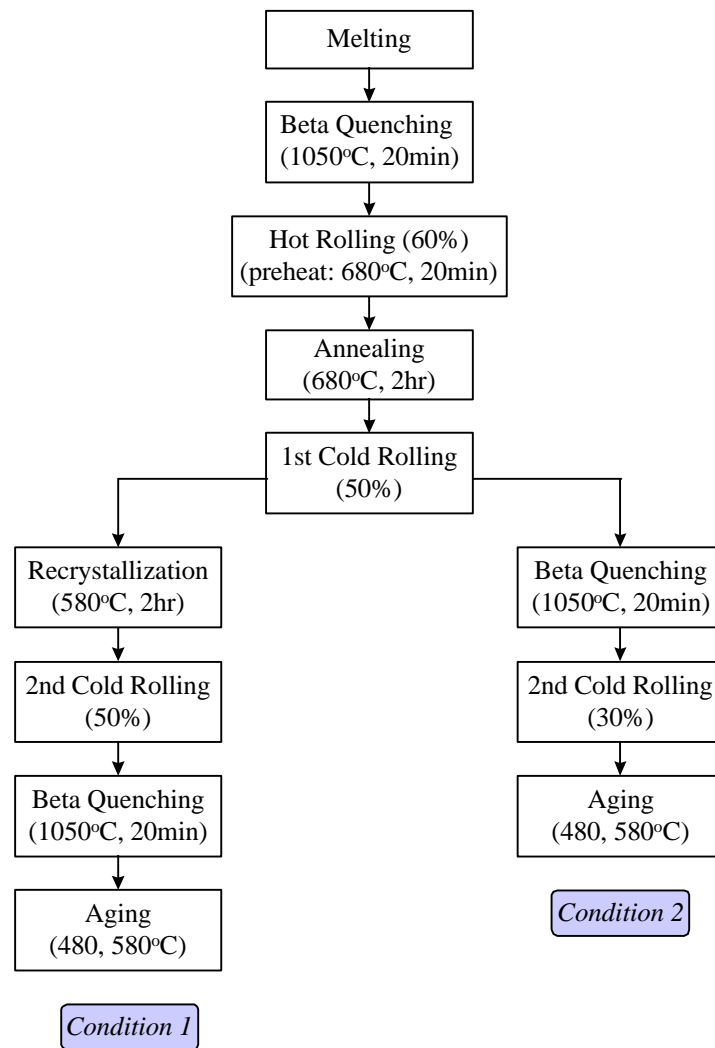


Figure 1. Flow Chart for Heat Treatment Process

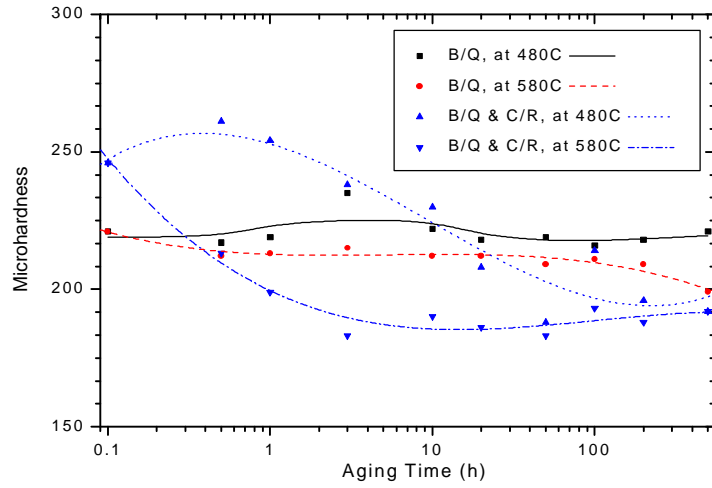


Fig. 2 Hardness response of Zr-1Nb-0.2Cu alloy during aging.

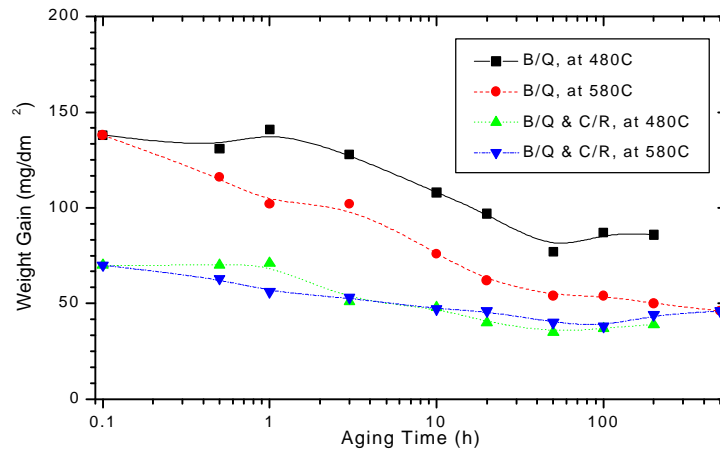
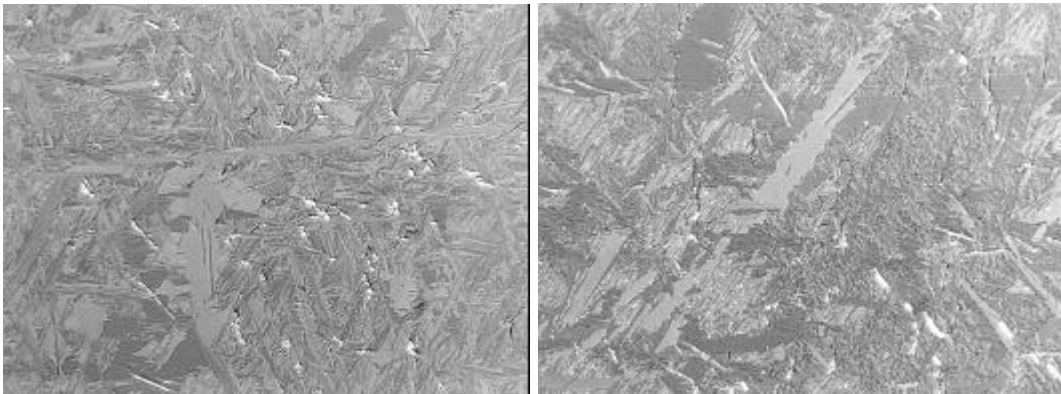
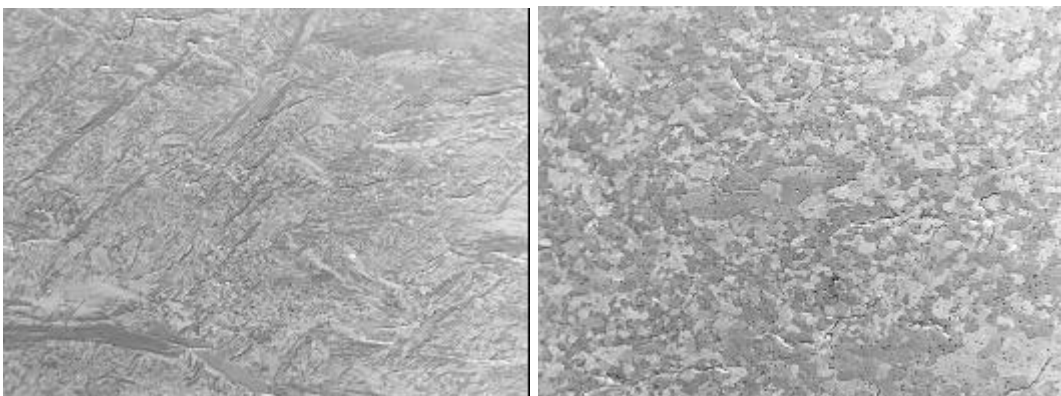


Fig. 3 Influence of heat treatment on the corrosion of Zr-1Nb-0.2Cu alloy in 400°C steam (30 days).



(a) Process condition 1
aged at 480°C for 3h

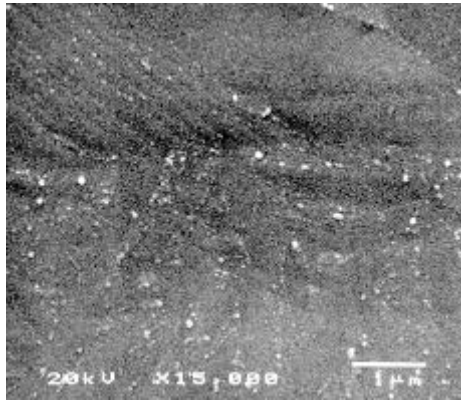
(b) Process condition 1
aged at 580°C for 3h



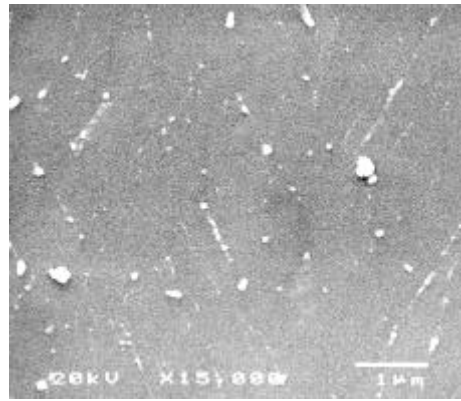
(c) Process condition 2
aged at 480°C for 3h

(d) Process condition 2
aged at 580°C for 3h

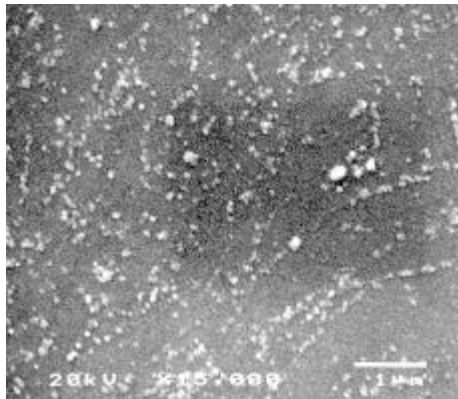
Fig. 4 Effects of process condition and aging temperature on the microstructure of Zr-1Nb-0.2Cu alloy, 500x.



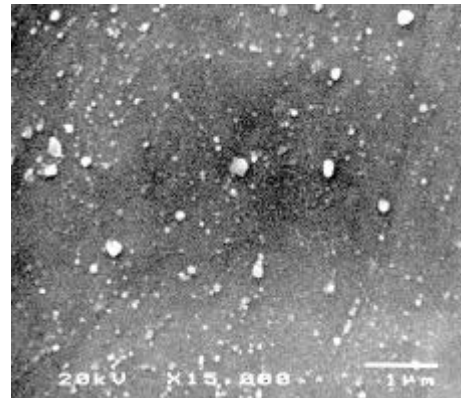
(a) Process condition 1
aged at 480°C for 3h



(b) Process condition 1
aged at 480°C for 10h



(c) Process condition 2
aged at 480°C for 3h



(d) Process condition 2
aged at 480°C for 10h

Fig. 5 Influence of process condition and aging time on the precipitate formation of Zr-1Nb-0.2Cu alloy.