

Zircaloy-4와 Zr-2.5Nb 합금의 부식과 미세조직에 미치는 냉각속도와 소둔온도의 영향

정용환 · 정연호 · 김현길* · 위명용*

한국원자력연구소 핵연료피복관개발팀

*충북대학교 재료공학과

Effect of Cooling Rate and Annealing Temperature on Corrosion and Microstructure of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb Alloys

Yong Hwan Jeong, Youn Ho Jung, Hyun Gil Kim* and Myung Yong Wee*

Development of New Cladding Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJön, 305-353

*Dept. of Materials Engineering, Chung Buk National University, Cheong Ju, 361-763

(1998년 8월 17일 받음, 1998년 9월 22일 최종수정본 받음)

초 록 Zircaloy-4와 Zr-2.5Nb 합금의 부식에 미치는 냉각속도와 소둔온도의 영향을 조사하기 위해서 여러 가지 방법으로 열처리된 시편에 대해서 autoclave 부식시험을 실시하였다. 냉각속도의 영향을 조사하기 위해서 시편을 1050 °C에서 30분 가열 후 염빙수냉, 수냉, 유냉, 공냉, 노냉의 방법에 의해 열처리하였으며, 소둔온도의 영향을 조사하기 위해서 α 온도, $\alpha + \beta$ 온도, β 온도구역에서 열처리하였다. 500 °C 부식시험 결과, Zircaloy-4 합금에서는 nodule형 부식이 발생하는 반면에 Zr-2.5Nb 합금에서는 nodule형 부식이 발생되지 않았다. Zircaloy-4 합금은 냉각속도가 빠를수록 내식성이 증가하는 반면에 Zr-2.5Nb 합금은 냉각속도가 빠를수록 내식성이 감소하는 경향을 보였다. 또한 소둔온도가 증가할수록 Zr-2.5Nb 합금의 내식성은 감소하는 결과를 보였다. Zircaloy-4의 내식성은 Fe, Cr 원소의 기지내 분포와 석출물의 분포에 의해 지배를 받으며 Zr-2.5Nb 합금의 내식성은 기지조직내의 Nb 농도와 β_{Nb} 상에 의해 지배를 받는 것으로 사료된다.

Abstract To investigate the effect of cooling rate and annealing temperature on the corrosion of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb alloys, autoclave corrosion tests were performed at 500 °C for the specimens prepared by various heat treatments. The specimens were heat-treated at 1050 °C for 30 minutes and cooled by ice-brine quenching, water quenching, oil quenching, air cooling, and furnace cooling. To investigate the effect of annealing temperature, the specimens were annealed at α -, ($\alpha + \beta$)-, and β -temperatures. It was observed from the 500 °C corrosion test that nodular corrosion occurred on the Zircaloy-4 alloy but did not occur on the Zr-2.5Nb alloy. The corrosion resistance of Zircaloy-4 increased with increasing the cooling rate. On the other hand, the corrosion resistance of Zr-2.5Nb decreased with increasing the cooling rate and the annealing temperature. It is suggested that corrosion resistance of Zircaloy-4 would be controlled by the distribution of Fe and Cr element in the matrix and precipitates, while that of Zr-2.5Nb alloy the niobium concentration and β_{Nb} phase.

1. 서 론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성 및 우수한 내식성 때문에 원자력 발전소의 핵연료 피복관 및 구조재료로 널리 사용되고 있다. 대표적인 Zr 합금으로는 Zircaloy 합금과 Zr-2.5Nb 합금을 들 수 있는데, Zircaloy 합금은 가압경수로의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있으며 Zr-2.5Nb 합금은 중수로의 압력관 재료로 사용되고 있다. 이들 재료들은 모두 고온, 고압의 원자로내에서 장시간 유지되기 때문에 부식문제가 심각하게 대두된다.

Zr-2.5Nb 합금으로 구성된 중수로 압력관은 두께가 4.2 mm로 매우 두껍기 때문에 부식에 의한 직접적인 영향은 덜하지만 부식 반응시 수반되는 수소 흡수에 의한 영향이 심각하며, Zircaloy-4를 사용하는 핵연료 피복관은 두께가

0.6~0.7mm로 매우 얇기 때문에 부식 문제가 더욱 심각하다.

따라서 핵연료 피복관의 부식 저항성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Zr 합금의 부식 저항성을 향상시키기 위해서는 신합금을 개발하는 방법^{1,2)}과 기존의 합금에 대해 제조공정을 최적화 하여 부식 저항성을 향상시키는 방법^{3,4)}이 있다. 신합금을 개발하려는 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되어 일부 합금은 원자로 내에서 우수한 성능을 보이고 있는 실정이다.

본 연구에서는 기존에 사용하고 있는 Zircaloy 합금과 Zr-2.5Nb 합금에 대해 열처리 방법을 달리하여 내식성이 변화하는 현상을 평가하고자 하였다. 특히 최근에 개발되고 있는 핵연료 피복관용 Zr 신합금들은 대부분이 Nb 원소를 첨가하고 있기 때문에^{1,2)} 상용합금인 Zr-2.5Nb 합금에 대

해서 체계적인 부식 평가를 수행하여 신합금 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 부식시험을 위해 Zircaloy-4 (Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr) 합금과 Zr-2.5Nb 합금을 사용하였다. 시편은 두께 2 mm의 판재를 사용하였으며 두 종류 시편 모두 완전 재결정 조직을 갖는 재료이다. 판재를 2×3 cm로 절단하여 부식시편으로 제작하였으며 부식시험 전에 열처리의 영향을 조사하기 위하여 여러 가지 열처리를 실시하였다. 부식에 미치는 냉각속도의 영향을 조사하기 위해서 시편을 β-구역인 1050℃에서 30분 가열한후 염빙수냉, 공냉, 수냉, 유내, 노냉 등의 방법에 의해 냉각속도를 달리하여 냉각시켰다. 열처리 온도의 영향을 조사하기 위해 600℃, 700℃, 800℃, 900℃, 1050℃에서 1시간씩 가열한 후 수냉시켰다.

이와 같이 열처리된 시편은 SiC 연마지로 연마한 후 불산(3%) + 질산(45%) + 물(52%)의 혼합 용액을 이용하여 산세처리 하였다. 부식시험은 500℃의 온도와 10.3 MPa의 압력을 유지하는 autoclave를 이용하여 수행하였

다. 이 조건은 일반적으로 실험실에서 nodular 부식을 묘사하기 위해 사용되는 조건인데, 본 연구에서는 두 종류 Zr 합금의 nodular 부식 저항성을 비교 평가하고 고온에서의 부식 가속현상을 조사하기 위하여 이와 같은 부식시험 조건을 선택하였다. 부식시험은 ASTM-G2 절차에 따라서 수

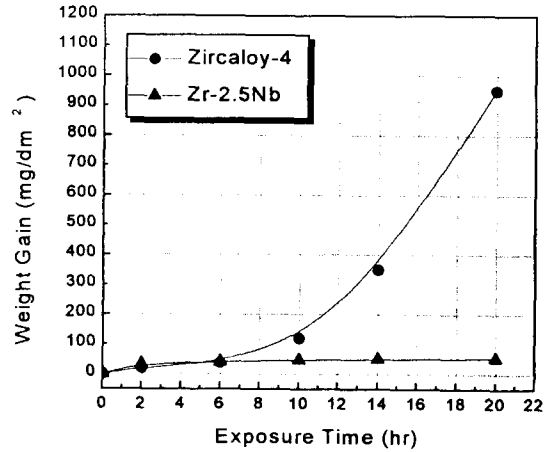


Fig. 1. Corrosion behavior of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb alloy in steam at 500°C as a function of exposure time.

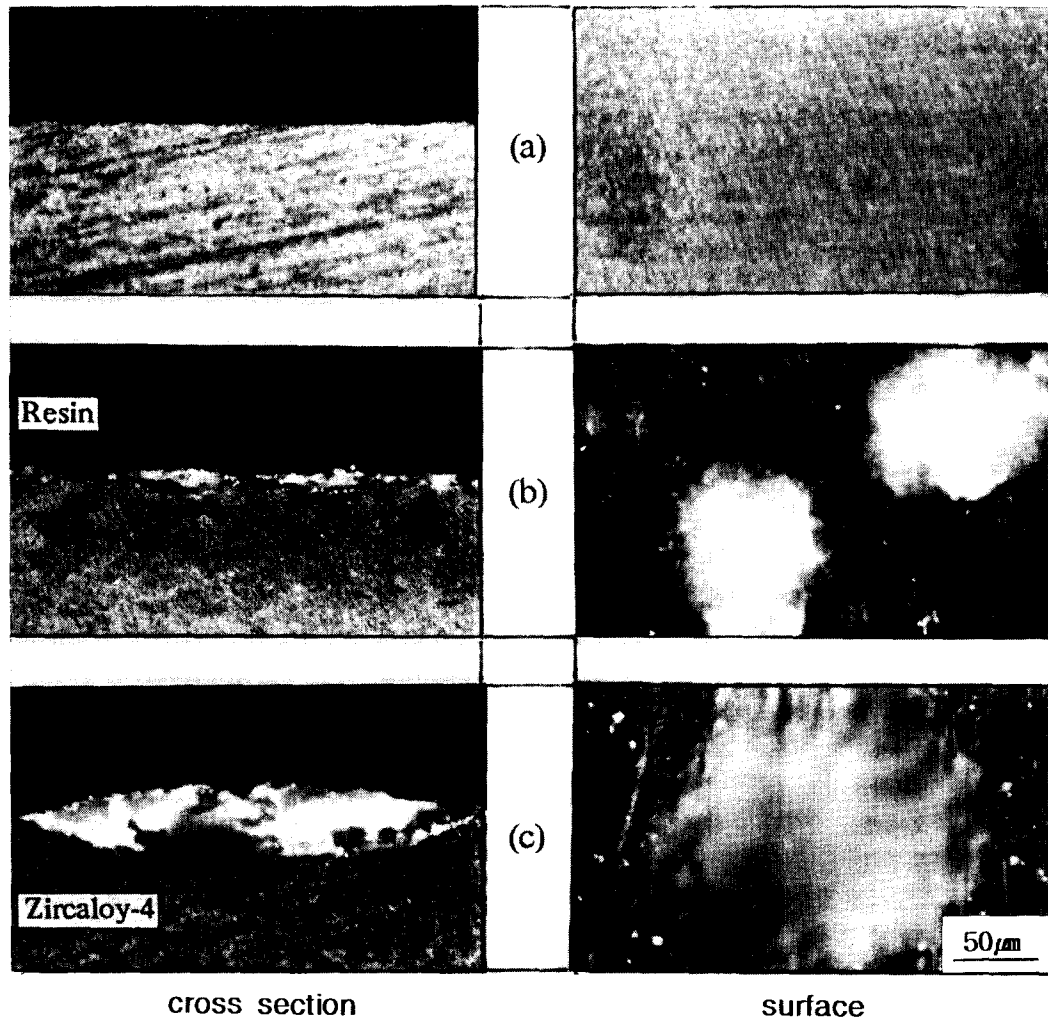


Fig. 2. Sequence of nodule development of Zircaloy-4 in steam at 500°C (a) 2hr (b) 6hr (c) 10hr.

행되었으며 시험에 사용된 물은 초고순도 증류수를 사용하였다. 부식정도는 산화반응에 따른 무게 증가량과 표면 사진 관찰로서 평가되었다.

3. 실험 결과

그림 1은 추가로 열처리를 실시하지 않은 입수된 재료에 대해 500°C에서의 부식거동을 부식시간에 대해서 나타낸 것이다. Zr-2.5Nb 합금의 경우에 부식시간이 증가함에 따라서 무게 증가량이 점진적으로 약간씩 증가하는 경향을 보인다. 그러나 Zircaloy의 경우에는 6시간까지는 Zr-2.5Nb 합금과 거의 비슷한 부식량을 보이나 6시간 이후부터는 급격히 부식이 가속되는 현상을 보였다. 20시간 후의 무게 증가량을 비교하여 보면 Zr-2.5Nb 합금은 52 mg/dm²으로 매우 낮는데 반해서 Zircaloy-4는 950 mg/dm²으로 Zircaloy-4가 수십배 빠른 부식 속도를 나타낸다. 그림 2는 이와 같이 Zircaloy-4에서 부식 속도가 급격히 증가하는 현상을 조사하기 위해서 부식된 시편의 단면과 표면을 관찰한 결과이다. 부식시간에 따라 산화막이 성장하는 과정을 살펴보면, 2시간까지는 매우 얇고 균일한 산화막이 생성되며 표면에는 국부 부식이 발생하지 않는다. 그러나 6시간 부식시험에서는 nodule형 부식(국부적으로 부식이 가속되는 현상)이 발생하는 것이 관찰되었다. 이렇게 생성된 nodule은 시간이 지남에 따라 급격히 성장하여 국부적으로 부식이 가속되는 것을 볼 수 있다. 표면에서 관찰한 산화막 변화 사진에서도 6시간 부식시험에서는 둥근형의 nodule형 산화막이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Zr-2.5Nb 시편의 경우에는 위와 동일한 방법으로 시간 변화에 따라 산화막이 성장하는 과정을 관찰하였지만, 국부적인 nodule형 부식현상은 관찰되지 않고 단지 균일한 두께의 산화막이 점차 성장하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 따라서 그림 1에서 6시간 이후부터 내식성이 급격히 차이가 나는 것은 nodule형 산화막의 생성 여부와 직접 관련이 있는 것

으로 확인되었다. nodule형 산화막의 생성은 기지조직내의 석출물 분포 및 고용원소의 분포와 관련이 있는 것으로 알려져있다.

Zircaloy-4의 경우는 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물이 둥근 형태를 가지며 균일하게 분포되는데, 이 경우에 석출물과 석출물 사이에는 Fe,Cr 원소가 고갈된 영역이 존재할 수 있고 이러한 영역이 nodule 핵생성을 위한 site로 작용하며 nodule형 부식이 발생할 수 있다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 nodule형 부식은 450°C 이상의 고온에서만 주로 관찰되는데, 이는 nodule이 생성할 수 있는 site가 존재하면 고온에서는 부식속도가

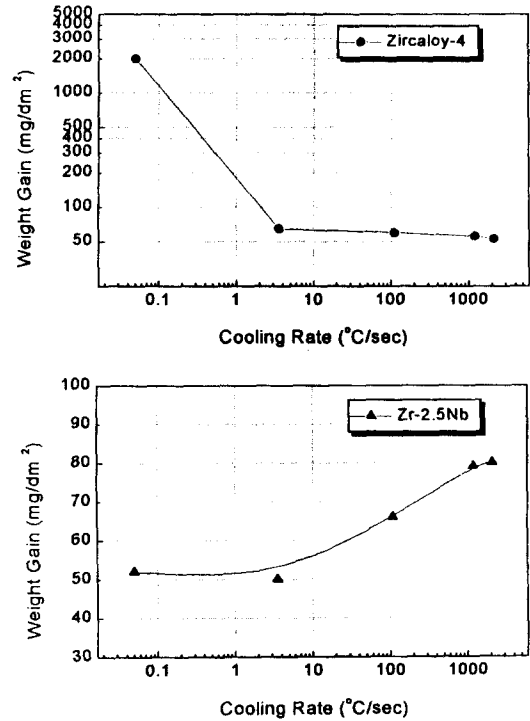


Fig. 3. Effect of cooling rate on corrosion behavior of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb alloy in steam at 500°C for 24 hours.

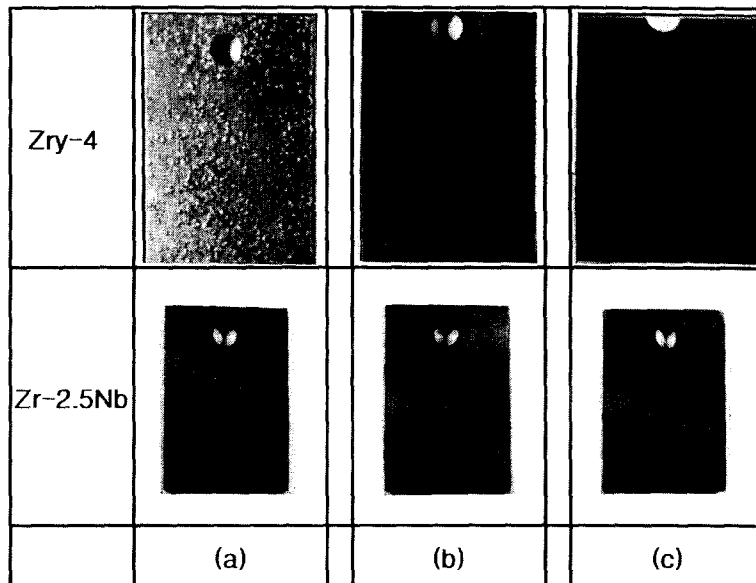


Fig. 4. Surface appearance after corrosion test at 500°C for 24 hours (a) furnace cooled (b) air cooled (c) water quenched.

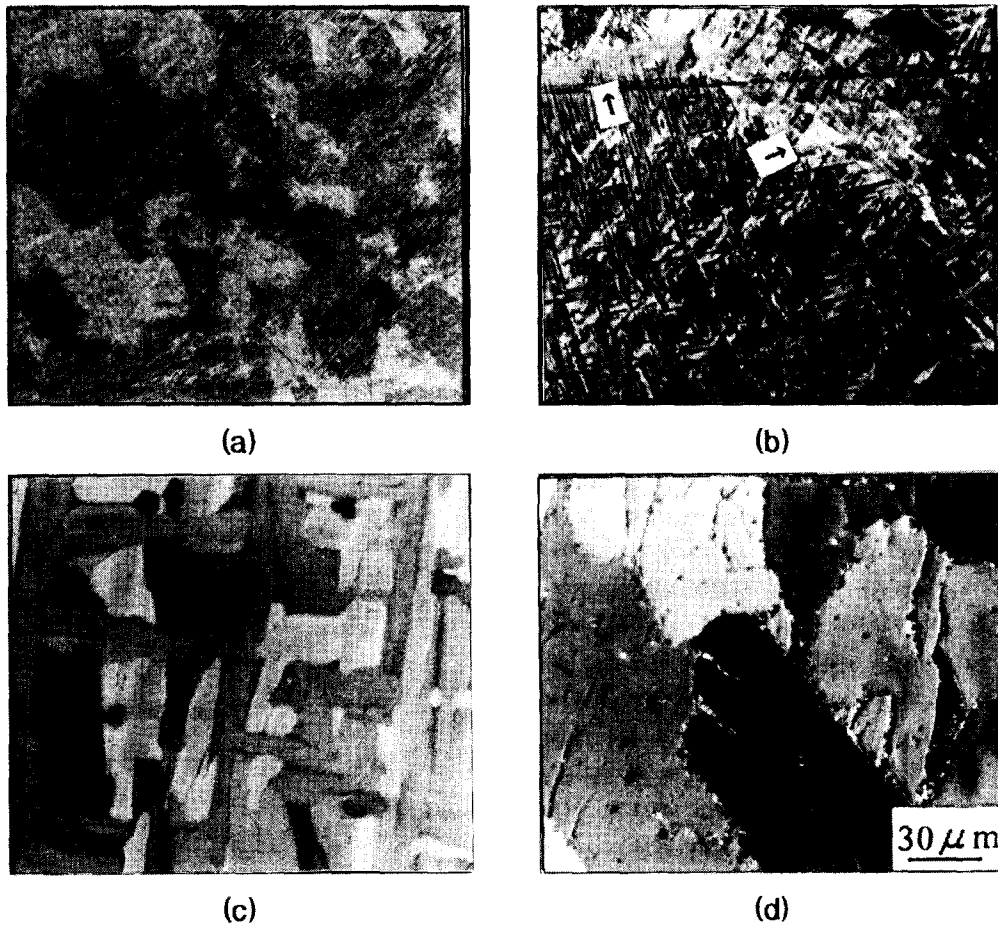


Fig. 5. Optical microstructures of Zircaloy-4 cooled by various cooling process (arrow marks are primary α) (a) ice brine quenched(2, 100°C/s) (b) water quenched(1,200°C/s) (c) air cooled(3.66°C/s) (d) furnace cooled(0.05°C/s).

매우 빠르기 때문에 다른 부위에 비해서 이 부분은 부식 가속효과가 커서 nodule형 부식으로 발달될 수 있다.

Zr-2.5Nb의 경우에 nodule형 부식이 생성되지 않는 것은 Zr-2.5Nb 합금의 미세 조직과 직접적인 관련이 있다. Zr-2.5Nb 합금은 600°C에서 열처리를 할 경우에 등근형의 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물이 생성되지 않고 대부분의 α 조직으로 구성되며 α 결정립계를 따라서 band형태의 β_{Nb} 이 형성된다.⁸⁾ 따라서 Zr-2.5Nb 합금에서는 국부적으로 solute 농도가 고갈되는 구역이 생기지 않으며 석출물 대신 제2상이 연속적으로 형성되기 때문에 nodule 형성을 위한 site를 제공하지 못한다. 그러므로 Zr-2.5Nb 합금에서는 nodule형 부식이 일어나지 않고 균일 부식이 생성되는 것이다.

그림 3은 입수된 Zr-2.5Nb 합금을 1050°C의 β 온도에서 30분 가열한 후 냉각속도를 달리 했을 경우에 냉각속도 변화에 따른 내식성 변화를 나타낸 것이다. Zircaloy-4의 경우는 냉각속도가 느릴 경우에는 내식성이 매우 나쁘지만 3.5°C/sec 이상의 냉각속도에서는 내식성이 급격히 향상된다. 그러나 Zr-2.5Nb의 경우는 반대로 냉각속도가 매우 느릴 경우에 내식성이 우수하며 냉각 속도가 증가할수록 내식성은 감소하는 현상이 일어난다.

냉각속도를 변화시킨 재료에 대해서 500°C에서 24시간 부식시험을 실시한 후 표면사진을 관찰한 결과를 그림 4에

나타내고 있다. Zircaloy-4의 경우에 냉각속도가 느린 노냉 시편에서만 nodule형 부식이 발생되었으며 공냉 이상의 냉각 속도에서는 nodule이 발생하지 않는다. 따라서 무게 증가의 변화는 nodule의 발생 여부와 관계가 있음을 확인하였다. Zr-2.5Nb 합금의 경우는 nodule의 발생이 일어나지 않았다. 따라서 Zr-2.5Nb의 내식성 차이는 nodule의 발생과 관계가 있는 것이 아니라 일반적인 균일 부식의 차이에 기인되는 것으로 확인되었다. 두 종류 Zr합금의 냉각 속도에 따른 내식성의 변화를 조사하기 위해서 먼저 냉각 속도에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 그림 5는 Zircaloy-4의 경우에 냉각속도에 따른 미세조직 변화이다. 염빙수 냉각의 경우에는 마르텐사이트 조직이 형성되며 수냉과 공냉의 경우는 Widmanstätten 조직이 형성되는데 공냉의 경우에 lath의 폭은 커진다. 노냉의 경우에는 확산변태가 일어나기 때문에 많은 석출물이 형성되며 거의 등근형에 가까운 결정립으로 변한다. 이러한 조직변화가 확산변태에 의한 것인지 무확산 변태에 의한 것인지는 TEM관찰에 의해 밝혀질수 있는데, Jeong 등은¹⁰⁾ 이에 대해서 자세히 보고한 바 있다.

그림 6은 Zr-2.5Nb 합금의 냉각속도에 따른 미세조직 변화이다. Zr-2.5Nb 합금의 경우에는 냉각속도가 빠른 염빙수냉과 수냉에서는 마르텐사이트 조직이 형성되며 공냉

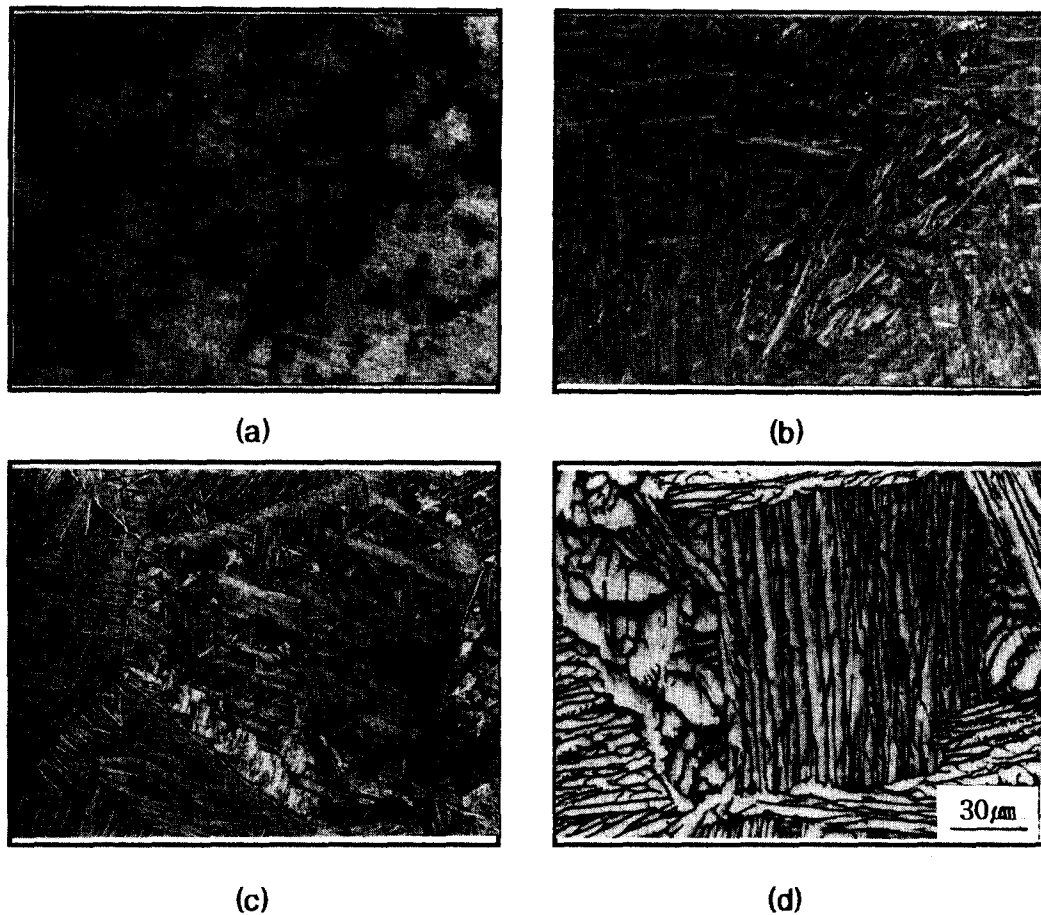


Fig. 6. Optical microstructures of Zr-2.5Nb alloy cooled by various cooling process (a) ice brine quenched(2,100°C/s) (b) water quenched(1,200°C/s) (c) air cooled(3.66°C/s) (d) furnace cooled(0.05°C/s).

과 노냉의 경우는 Widmanstätten 조직이 형성된다. Zr-2.5Nb 합금에서는 노냉시킨 경우에도 lath의 폭이 조대해 지지 않는다. 그림 7은 Zr-2.5Nb 합금을 수냉시켰을 때의 TEM 미세조직을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 대부분이 쌍정 조직으로 구성된 쌍정 마르텐사이트 조직이 형성되며 쌍정이 없는 일부에서는 많은 전위들이 모여있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Zr-2.5Nb 합금을 수냉하면 마르텐사이트 변태가 일어남을 알 수 있다. 이러한 미세조직 관찰 결과로부터 냉각속도에 따른 부식거동을 설명할 수 있는데 Zircaloy-4의 경우에 노냉시키면 확산변태가 일어나기 때문에 Fe, Cr 원소의 국부 고갈이 일어날 수 있고 이로 인해 nodule이 발생할 수가 있으며 공냉 이상의 냉각속도에서는 무확산 변태가 일어나기 때문에 Fe, Cr 원소가 균일하게 과포화 상태로 존재하여 nodule형 부식이 발생되지 않는다.⁶⁾

Zr-2.5Nb 합금의 경우는 앞에서 설명한바와 같이 석출물이 생성되지 않고 첨가원소의 국부고갈현상이 발생되지 않기 때문에 nodule형 부식이 발생되지 않는다. 그러므로 냉각속도에 따라 무게 증가가 변하는 것은 단지 균일 부식에 의한 것인데, 이러한 내식성 변화가 일어나는 이유를 미세조직과 관련하여 설명하면 다음과 같다. 냉각속도가 빠른 염빙수냉각과 수냉에서는 마르텐사이트 변태를 하기 때문에 β_{Nb} 이나 β_{Zr} 같은 제2상이 생성되기 어렵다. 따라서

합금에 첨가된 Nb은 모두 기지조직 내에 과포화상태로 존재한다. 그런데 Nb가 기지조직 내에 고용도 이상으로 너무 많은 양이 존재하면 Zr의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 따라서 염빙수냉각과 수냉에서는 Nb의 과포화 고용도로 인해서 내식성은 저하될 수 있다. 그러나 느린 냉각속도인 공냉과 노냉에서는 어느 정도의 확산이 수반되기 때문에 과포화 고용체로 존재하던 Nb가 확산하여 β_{Nb} 상을 형성한다. 이 경우에 기지조직내의 Nb량은 평형농도로 돌아가기 때문에 내식성은 향상된다. 또한 β_{Nb} 상은 내식성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고되기도 한다.⁸⁾ 따라서 Zr-2.5Nb 합금의 경우는 서냉의 경우에 내식성이 향상될 수 있는 것이다.

그림 8은 Zr-2.5Nb 합금을 α 온도구역(600°C), $\alpha + \beta$ 온도구역(700°C, 800°C), β 온도구역(900°C, 1050°C)에서 열처리 한 후 급냉한 시편에 대하여 부식시험을 실시한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 α 온도구역에서 열처리하면 내식성이 우수하지만 열처리 온도가 올라가면 내식성이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 열처리 온도 변화에 따른 미세조직의 변화를 그림 9에 나타내고 있다. 700°C에서 열처리 한 경우는 α 상 경계에 β_{Nb} 상(검은색)이 형성되는 것을 볼 수 있으며 $\alpha + \beta$ 온도구역에서 열처리하면 $\alpha + \beta_{Zr}$ 상(침상조직)이 형성되는 것을 알 수 있다. β 온도구역에서



(a)



(b)

Fig. 7. TEM micrographs of water quenched Zr-2.5Nb alloy (a) low magnification (b) high magnification.

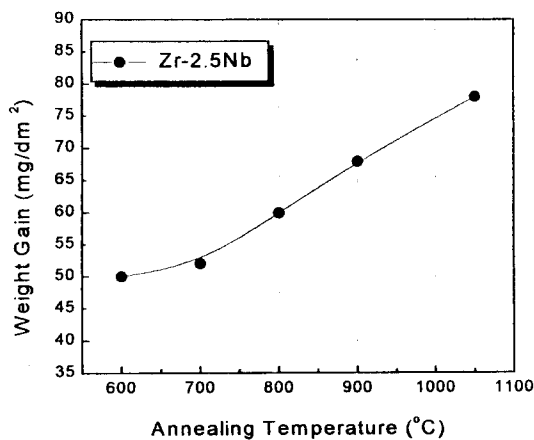
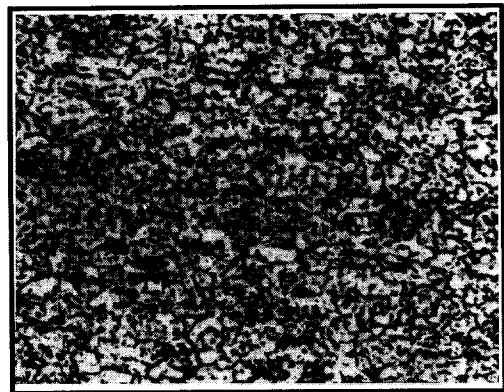
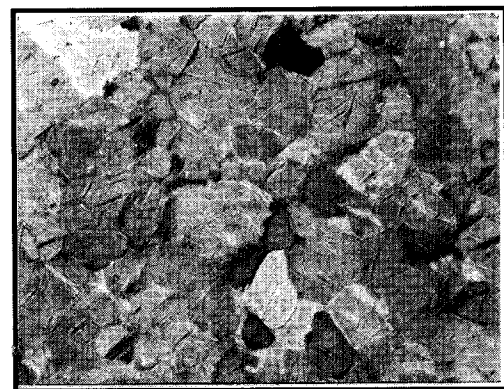


Fig. 8. Effect of annealing temperature on corrosion behavior of Zr-2.5Nb alloy at 500°C.

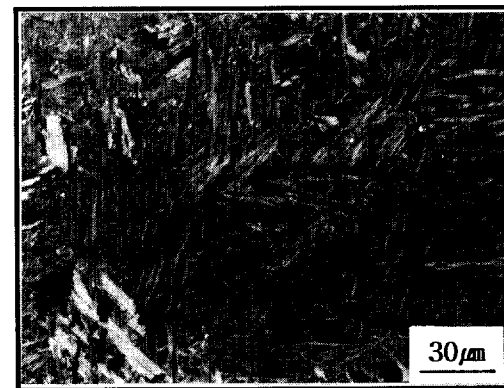
열처리한 경우 마르텐사이트 조직이 형성된다. 이러한 미세 조직의 변화를 근거로 하여 열처리에 따른 내식성의 변화를 설명하면 다음과 같다. α온도 구역에서 열처리하면 기지조직내의 Nb상은 평형농도 이하로 떨어지며 β_{Nb}상이 형성되기 때문에 내식성은 향상된다고 사료된다. α+β온도구역에



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Optical microstructures of Zr-2.5Nb alloy with increasing annealing temperature (a) 600°C for 1hr (b) 800°C for 1hr (c) 1050°C for 1hr.

서 열처리한 후 급냉하면 기지조직내의 Nb농도도 증가하고 β_{Zr}상이 생기기 때문에 내식성은 점차 감소하며 β온도 구역에서 열처리하면 Nb이 과포화상태로 존재하기 때문에 내식성은 더욱 감소하게 된다고 사료된다.

4. 결 론

Zircaloy-4 합금과 Zr-2.5Nb 합금에서 부식과 미세조직에 미치는 β열처리 후 냉각속도의 영향과 열처리 온도 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Zircaloy-4에서는 nodule형 부식이 발생한 반면에

Zr-2.5Nb 합금에서는 nodule형 부식이 발생하지 않는다.

2) β 온도에서 가열 후 냉각속도를 달리하여 냉각시켰을 경우에 Zircaloy-4는 냉각 속도가 빠를수록 내식성이 증가한다. 반면에 Zr-2.5Nb 합금은 냉각속도가 빠를수록 그리고 소둔온도가 증가할수록 내식성은 감소하는 상반된 거동을 보인다.

3) Zircaloy-4의 내식성은 Fe, Cr 원소의 기지내 분포와 석출물에 의해 좌우되지만 Zr-2.5Nb 합금의 내식성은 기지조직내의 Nb농도와 β_{Nb} 상의 생성에 의해서 제어되는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : ASTM STP 1023, (1989)227
2. T.Isobe, Y.Matsuo and Y.Mae : ASTM STP 1245, (1994)437
3. G.P.Sabol, S.G.McDonald, J.I.Nurmainen and W.A.

- Jacobsen : ASTM STP 939, (1987)168
4. D.Charquet and E.Alberiere : ASTM STP 939, (1987)168
5. D.Charquet, R.Tricot and J.F.Wadier : ASTM STP 1023, (1989)334
6. Y.H.Jeong, K.S.Rheem and C.S.Choi : J. Nucl.Sci. and Tech. **30** (2), (1993)154
7. Y.H.Jeong, K.S.Rheem and H.M.Chung : ASTM STP 1132, (1991)683
8. V.F.Urbanic and R.W.Gilbert : IAEA Technical Committee Meeting on Fundamantal Aspects of Corrosion of Zirconium-base Alloys, Portland, Oregon, 11-15 Sep.(1989)
9. S.B.Dalgaard : AECL Report-1308 (1961)
10. 정용환, 임갑순, 최종술 : 대한금속학회지, **28** (1990) 917