

Zr 신합금에서 열처리변수가 부식과 미세조직에 미치는 영향

백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 정용환

한국원자력연구소

김인섭

한국과학기술원

요 약

핵연료피복관의 부식성능은 합금원소의 조성에 매우 민감하지만 열처리변수에 따라 서로 크게 좌우되므로 열처리변수가 Zr 신합금의 부식저항성과 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다. Zr-Nb-Sn-Fe-Cr 조성을 갖는 합금을 제조하여 열처리변수(ΣA)를 $7.7 \times 10^{-19} \sim 5.3 \times 10^{-17}$ hr로 제어한 후 400 °C/10.3 MPa 분위기의 autoclave를 이용하여 부식시험을 실시하였다. 열처리변수(ΣA)가 증가함에 따라서 부식저항성은 감소하였으며 열처리변수의 값이 7.7×10^{-19} 와 8.8×10^{-19} hr일 때 부식저항성은 매우 우수하였다. 천이후 부식속도에 미치는 열처리변수의 영향은 무게증가량에 미치는 영향과 동일한 경향을 나타냈으며 ΣA 가 1.0×10^{-18} hr 이하에서 매우 낮은 부식속도를 보였다. 석출물 크기의 증가는 부식저항성을 감소시키는 것으로 관찰되었다. 따라서 우수한 부식저항성을 갖는 Zr 신합금을 개발하기 위해서는 중간 열처리 온도를 적절히 조절하여 석출물의 크기를 0.05 μm 이하로 제어하여야 한다.

1. 서 론

가압경수로 원전에서 경제성을 향상시키기 위해서는 핵연료의 장주기/고연소도 운전이 불가피하다. 이와 같은 운전조건에서 가장 심각하게 대두되는 문제점은 핵연료피복관의 부식이다. 부식저항성이 우수한 zirconium 합금을 얻기 위해서는 부식에 영향을 미칠 수 있는 합금원소의 종류를 적절히 선택하고 그 양을 조절해서 합금을 제조하는 것이 우선이고, 동일한 합금성분에서도 열처리변수와 미세조직을 제어해야 보다 우수한 특성의 합금을 얻을 수 있다.

Zirconium 합금의 부식을 지배하는 중요한 열처리에 따른 변수 중의 하나는 중간 annealing 시간(t)과 온도(T)의 조합이다¹⁻²⁾. 이와 같은 열처리의 영향은 미세조직이나 열역학적인 값(Q , R)과 부식시험 후 무게증가(ΔW) 사이의 관계식으로 평가가 가능하다.

$$\frac{1}{k(\Delta W, T)} \propto e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

여기서, R 은 기체상수이고 t , T , Q 는 ΔW 의 무게증가를 얻을 수 있는 임의의 중간열처리 단계에서 열처리 시간, 온도 및 활성화 에너지를 나타낸다. 비례상수 A (열처리변수, annealing parameter)를 도입하고 A 와 Q 가 열처리 온도(T)에 무관하다고 가정하면 (1)식은 다음과 같다.

$$k(\Delta W, T) = A(\Delta W) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

그리고 여러 단계의 연속적인 열처리가 수행되었을 경우에 부식에 미치는 영향은

$$\sum_i A_i(\Delta W) = \sum_i t_i(\Delta W, T_i) \cdot e^{-\frac{Q}{RT_i}} \quad (3)$$

와 같이 나타내며, 일반적으로 Zr 합금에서는 $\frac{Q}{R}$ 는 약 40,000 K 정도이다.

Nb가 첨가된 Zr 신합금에서는 열처리변수(Annealing Parameter)에 따른 부식저항성은 기존의 Zircaloy-4 합금의 경향과 서로 상반된다고 많은 저자들은 이미 발표한 바 있다³⁻⁷⁾. 따라서 부식저항성이 우수한 피복관용 신소재를 개발하는 단계에서는 열처리변수에 따른 부식저항성의 평가가 반드시 수반되어야 하므로 본 연구에서는 Zr 신합금에서 열처리변수가 미세조직과 부식저항성에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다.

2. 시험방법

열처리변수가 부식저항성 및 미세조직에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Zr 신합금을 용해하여 0.7mm 판재시편을 제조하였다. 본 연구에 사용된 합금원소의 함량은 Nb가 0.4 wt.%, Sn이 0.8 wt.% 첨가되고 Fe와 Cr이 미량 첨가된 합금이다.

Ingot은 zirconium sponge와 합금원소를 유압 press를 이용하여 예비로 성형체를 만든 후 진공 arc 용해로에서 300 g의 button 형태로 제조하였다. Ingot은 합금원소가 균일하게 분포하도록 1050 °C에서 30 분 동안 유지한 후 수냉시킨 후 700 °C에서 압하율 70 %로 열간압연을 수행하였다. 610 °C, 700 °C, 750 °C에서 3 시간 동안 annealing한 후 50 %로 1차 냉간압연을 하였다. 1차 냉간가공된 시편은 550 °C, 650 °C, 750 °C에서 2시간 동안 1차 재결정 열처리를 수행한 다음 50 % 압하율로 2차 냉간압연을 실시하였다. 그리고 580 °C와 630 °C에서 2차 재결정 열처리시킨 후 40 %로 냉간압연을 한번 더 수행한 후 480 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 응력을 제거하였다. 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 열처리변수 (annealing parameter)의 범위는 $7.7 \times 10^{-19} \sim 5.3 \times 10^{-17}$ hr였다.

열처리 변수에 따른 부식저항성의 평가는 400 °C, 10.3 MPa 수증기 분위기의 static autoclave에서 300일 동안 수행되었으며, 투과전자현미경(TEM/EDX)을 이용하여 석출물의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 열처리변수에 따른 400 °C/10.3 MPa에서 300일 동안 부식시험한 결과를 보여준다. B1과 B2 시편의 중간열처리는 1차(610 °C), 2차(550 °C), 3차(580°C 또는 630 °C)로 비교적 낮은 온도에서 수행된 경우로 열처리변수가 각각 7.7×10^{-19} 와 8.8×10^{-19} hr였다. 이들 시편의 부식거동은 동일한 조건에서 시험된 상용 Zircaloy-4 판재 또는 상용 low-Sn Zircaloy-4 판재와 비교할 때 매우 뛰어난 부식저항을 나타냈다. 즉 300일 부식시험 후 상용 Zircaloy-4의 무게증가량은 판재의 경우는 약 182 mg/dm^2 이고 상용 low-Sn Zircaloy-4 판재는 약 175 mg/dm^2 인 반면에 B1과 B2는 $147 \sim 148 \text{ mg/dm}^2$ 였다.

그림 2는 300일 부식시험 후 열처리변수(ΣA)에 따른 무게증가량의 변화를 보여주는 그림이다. 열처리변수가 증가함에 따라서 무게증가량은 증가하고 있음을 보여주고 있다. 앞에서 언급하였듯이 ΣA 가 1.0×10^{-18} hr이하에서 무게증가량은 매우 낮아 부식저항성이 매우 우수했다. 열처리변수를 가능하면 낮게 조절하여야 부식저항성이 우수한 Zr 합금을 얻을 수 있다는 것을 시사하였다. 또한 상용 Zircaloy-4 판재나 low-Sn Zircaloy-4 판재의 열처리변수에 대한 무게증가량이 본 연구에서 얻은 열처리 변수에 따른 무게증가량 곡선 상에 존재하였다.

그림 3은 열처리변수(ΣA)에 따른 천이후 부식속도의 변화를 보여주고 있다. 천이후 부식속도에 미치는 열처리변수의 영향은 그림 2에 나타낸 300일 무게증가에 미치는 영향과 동일한 경향을 나타냈으며 ΣA 가 1.0×10^{-18} hr이하에서 천이후 부식속도는 약 $0.42 \sim 0.43 \text{ mg/dm}^2\text{-day}$ 로 매우 낮았다. 이는 상용 Zirlo 판재 또는 상용 Zircaloy-4 판재나 low-Sn Zircaloy-4 판재와 비교할 때 매우 낮은 값이다.

그림 4에서는 열처리변수(ΣA)가 변함에 따라서 석출물의 크기변화를 전형적으로 보여주고 있다. 그림 4-(a)는 열처리변수($\Sigma A = 7.7 \times 10^{-19}$ hr)가 작은 값을 나타내는 시편의 석출물의 형태로써 크기가 약 $0.05 \mu\text{m}$ 로 비교적 작고 결정의 입계나 입내에 무관하게 분포하고 있음을 보여준다. 석출물의 조성은 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 형태로 구성되었으며 일부 큰 석출물에서는 Nb peak이 관찰되기도 하였다. 그림 4-(b)는 열처리변수가($\Sigma A = 5.2 \times 10^{-18}$ hr)가 중간인 시편의 석출상의 형태를 보여주는데 석출물의 크기는 그림 4-(a)와 비교하여 증가하였음을 알 수 있다. 그림 4-(c)는 열처리변수가 5.3×10^{-17} hr로 높은 경우의 석출물의 형태인데 그 크기가 약 $7 \mu\text{m}$ 까지 매우 크게 성장하였음을 보여 준다. 그리고 열처리변수의 값이 큰 경우의 석출상에 포함된 Nb의 함량은 열처리변수가 작은 경우와 비교할 때 보다 증가하였다. 이는 보다 높은 온도에서 중간열처리될 때 matrix내 고용된 Nb가 석출상으로 확산되었음을 미루어 짐작할 수 있었다. 결론적으로 석출물의 크기의 증가는 부식저항성의 급격한 감소를 초래하였음을 알 수 있었다.

4. 결론

열처리변수가 증가함에 따라서 무게증가량은 증가하였으며 열처리변수의 값이

7.7x10⁻¹⁹ 와 8.8x10⁻¹⁹ hr일 때 부식저항성은 매우 우수하였다. 천이후 부식속도에 미치는 열처리변수의 영향은 무게증가량에 미치는 영향과 동일한 경향을 나타냈으며 ΣA가 1.0x10⁻¹⁸ hr이하에서 매우 낮았다. 석출물 크기의 증가는 부식저항성을 감소시키므로 우수한 부식저항성을 갖는 Zr 신탄금을 얻기 위해서는 중간열처리 온도를 적절히 조절하여 석출물의 크기를 0.05 μm이하로 제어하여야 한다.

5. 참고문헌

1. T. Andersson, et al., ASTM STP 754, (1982) 75-95.
2. F. Garzarolli, et al., ASTM STP 1023, (1989) 202-212.
3. H. Anada, et al., ASTM STP 1245, (1994) 307-327.
4. J.P. Poster, et al., J. Nucl. Mater., 173, (1990), 164-178.
5. P. Rudling, et al., ASTM STP 1023, (1989), 213-226.
6. T. Isobe, et al., : ibid.
7. 백종혁 등, 한국원자력학회 '97 추계학술발표회 논문집, 권2호, (1997) 81-87.

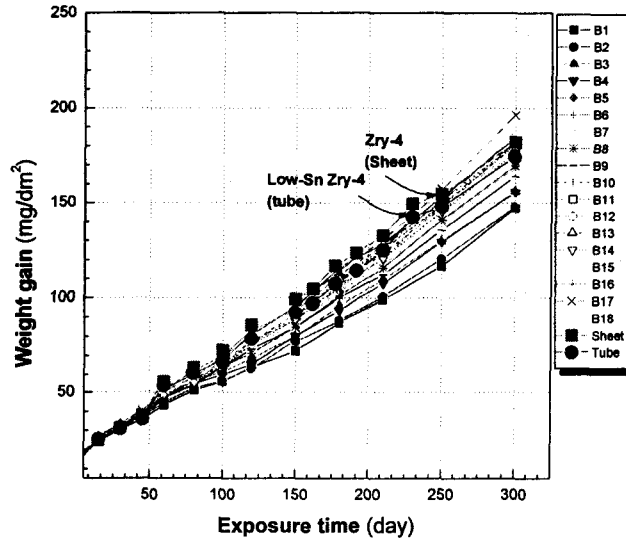


Fig. 1 Corrosion behavior of Zr-Nb-Sn-Fe-Cr at 400°C

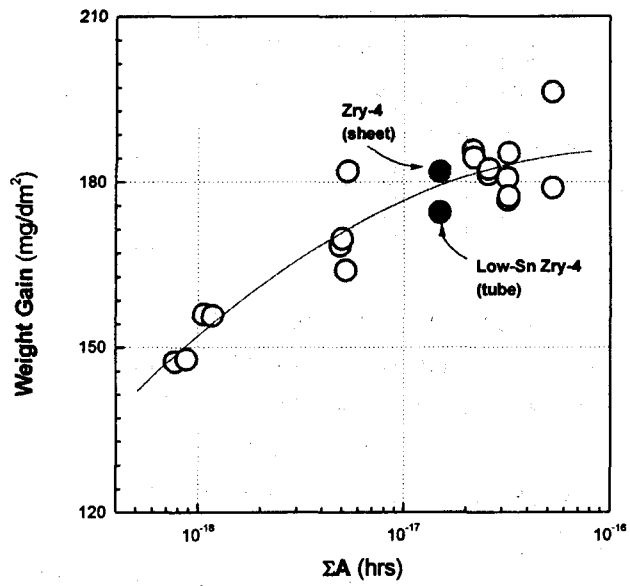


Fig. 2 Weight gain versus annealing parameter at 400°C for 300 days

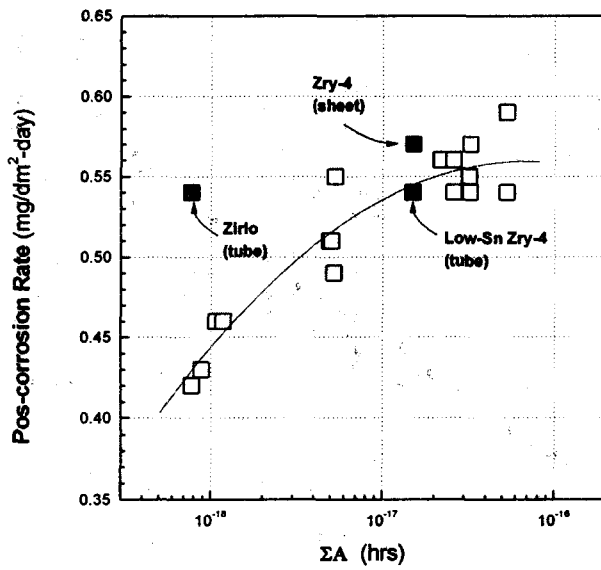
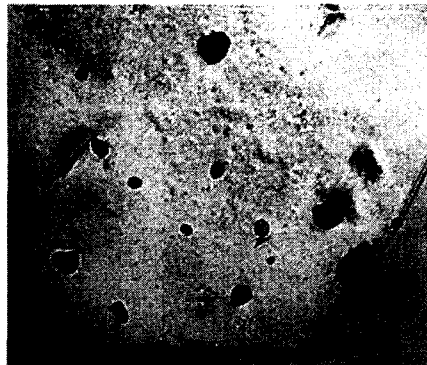
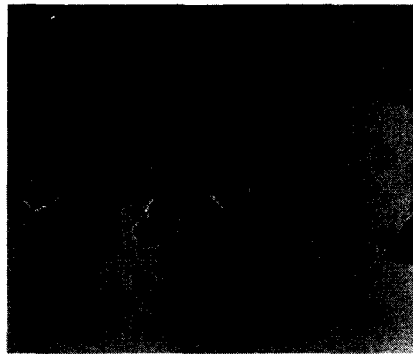


Fig. 3 Corrosion rate after transition with annealing parameter at 400°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 TEM micrograph of second phase particles with annealing parameter; (a) $\Sigma A=7.7 \times 10^{-19}$ hr (b) $\Sigma A=5.2 \times 10^{-18}$ hr, (c) $\Sigma A=5.3 \times 10^{-17}$ hr