

Zr-1.5Nb-xSn 합금의 미세조직 및 부식특성에 미치는 최종 열처리 온도의 영향

Effect of final Annealing Temperature on Microstructure and Corrosion  
Characteristics of Zr-1.5Nb-xSn Alloys

김영화, 백종혁, 정용환  
한국원자력연구소  
대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구에서는 Zr-1.5Nb-xSn 합금의 미세조직과 부식특성에 미치는 최종 열처리 온도의 영향을 알아보기 위하여 미세조직 관찰 및 부식 시험을 실시하였다. 최종 열처리 온도에 따라 석출물의 형태와 크기변화에 영향을 주었다. 640°C 이상의 온도에서 열처리를 실시한 합금에서는 특히 바늘모양의 석출물이 관찰되었다. 그리고 이 바늘모양의  $\beta_{Zr}$ 상은 최종 열처리 온도가 증가함에 따라서 그레인 바운더리를 따라서 성장하였다.  $\beta_{Zr}$ 상의 형성과 성장은 결국 내식성을 저하시키는 것으로 확인되었다.

Abstract

The microstructural and corrosion tests were performed to investigate the effect of final annealing temperature on microstructure and corrosion characteristics of Zr-1.5Nb-xSn alloys. The final annealing temperature dominantly affected on the change of shape and size of precipitates. The needle-like precipitates were especially observed in the samples that annealed at temperatures above 640°C, and the  $\beta_{Zr}$  phase were grown along the grain boundaries as final annealing temperature increased. The formation and growth of  $\beta_{Zr}$  phase resulted in the acceleration of corrosion rate.

1. 서론

중성자의 흡수 단면적이 적고 고온에서의 기계적 강도, 크립특성, 피로특성, 내부식성 및 열전도도 등이 우수한 것으로 알려진 Zr합금은 초기의 순수 Zr금속에서 현재의 Zircaloy-4 합금등으로 발전을 거듭하면서 주로 핵분열의 연료피복관재로 상용되어 왔다<sup>1)</sup>. 그러나 전기 수요가 급증함에 따라 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고 연소도 운전, 열효율을 증가시키기 위한 고온가동, 원전 1차 냉각계통에서의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전등

으로 원자로의 운전조건이 가혹해짐에 따라 좀 더 우수한 신합금 핵연료 피복관 재료의 개발은 절실한 상태이다. 이에 원자력 선진국에서는 핵연료 피복관으로 사용되는 지르코늄합금의 내식성을 향상시킬 수 있는 방안을 찾기 위하여 많은 연구를 수행해 오고 있으며, 일부 신합금 피복관은 이미 노내성능이 검증되어 상용원자로에서 연소중이다. 현재 핵연료 피복관재로 개발되거나 진행중인 ZIRLO<sup>2,3)</sup>, E635<sup>4)</sup>, MDA<sup>5)</sup>, NDA<sup>6)</sup>등과 같은 합금들을 살펴보면 공통적으로 Nb이 첨가되고 Sn을 0.6-1.2wt.%까지 첨가하여 기계적 특성과 내식성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.

신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해, 여러단계의 가공 및 열처리 과정을 거쳐야 한다. 특히 신합금의 열처리 공정은 합금마다 재결정 온도가 다르기 때문에 각각의 합금에 대하여 다르게 적용되어야 한다. 또한 신합금의 내식성 및 기계적 특성이 합금의 열처리 정도에 따라 상당히 차이가 있기 때문에 신합금의 재결정 온도 및 재결정에 따른 조직 변화를 체계적으로 조사하는 것은 합금을 개발하는데 있어서 매우 중요하다<sup>7)</sup>.

따라서 본 연구에서는 내식성과 기계적특성을 고려하여 Nb을 고용도 이상 (1.5wt.%)첨가된 합금에서 Sn의 함량(0.0-2.0wt.%)이 다른 합금을 제조하여 제조공정과 합금조성에 따른 재결정온도를 체계적으로 확립하고자 한다. 아울러 피복관의 가공공정 중에 수반되는 열처리 조건에 따른 미세조직의 변화와 부식특성과의 관계를 조사하고자 한다. 재결정거동을 살펴보기 위해서는 경도변화와 OM, SEM, TEM을 관찰하였으며 최종 열처리 온도가 부식거동에 미치는 영향을 알아보기 위해서는 360℃ 물 분위기에서 부식시험을 실시하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 99.9%의 sponge zirconium과 99.99% 이상의 고순도를 갖는 Nb, Sn을 이용하여 4종의 Zr-1.5Nb-xSn 3원계 합금을 각각 제조하였다. 제조된 조성은 표 1과 같다. 시험에 사용된 합금의 용해는 VAR(Vacuum Arc Melting) 방법을 이용하여 300g의 button 형태로 제조하였다. 제조된 ingot은 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$  영역인 1,020℃에서 30분 동안 용체화 처리를 실시하였다. 이 시편은 580℃에서 15분간 열처리한 후 압하율 60%로 열간압연을 하였고 고 진공 열처리로를 이용하여 580℃에서 3시간 균질화 열처리를 행하였으며 냉간압연은 압하율 30%로 1, 2차 가공한 후 570℃에서 2시간 동안 중간열처리를 실시하였고 최종적으로 50%의 압하율로 냉간압연을 실시하여 약 1.0 mm 두께의 판재를 제조하였다. 제조된 판재시편은 Zr-1.5Nb-xSn합금의 재결정거동 및 최종열처리 온도에 따른 부식거동을 알아보려고 400, 470, 510, 570, 640, 670, 740, 800℃의 각각의 온도에서 2.5시간동안 열처리를 실시하였다.

냉간압연 후 최종 열처리를 통해 제조된 각각의 시편에 대해 미세조직 관찰을 실시하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 220번과 1200번의 SiC 연마지로 연마하였다. 그리고, HF(10%)+HNO<sub>3</sub>(45%)+H<sub>2</sub>O(45%)의 혼합용액으로 표면을 에칭하였다. 에칭된 시편에 대해 편광현미경으로 미세조직을 관찰하였고 동일한 시편을 가지고 SEM관찰을 실시하였다. TEM 관찰은 JEOL사의 200 keV용량을 가진 TEM을 이용하여 미세조직과 석출물의 특성을 관찰하기 위해서 실시하였다. TEM 관찰용 시편은 70-80 $\mu$ m까지 기계적으로 연마하여 3 mm지름의 disc형태로 제작하였다. 이렇게 준비된 시편에 대해 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(90%)+HClO<sub>4</sub>(10%)의 혼합용액에서 액제질소로 -40℃까지 냉각된 뒤 twin-jet polishing을 실시하였다.

부식특성을 알아보기 위하여 최종 열처리한 판재시편은 15×20×1mm의 크기로 절단하여 SiC연마지로 2000번까지 표면을 연마한 후 아세톤과 알콜에서 초음파 세척하여 준비하였다. 부식시험은 온도 360℃, 압력 18.9 MPa의 순수 물 분위기 분위기에서 static autoclave에서 수행하였으며 시간에 따른 단위 면적당 무게 증가의 변화를 측정하여 부식특성을 평가하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직 특성

Zr합금의 부식특성은 미세조직과 밀접한 관계가 있다. 특히, 고온 고압의 환경에서 부식거동은 석출물특성에 크게 영향을 받고있으므로 석출물이 부식특성에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구대상이 되고 있다<sup>8,9)</sup>. 이에 본 연구에서는 TEM관찰을 통해 미세조직관찰은 물론 석출물의 형태와 크기등에 대해 관찰하였다.

그림 1은 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.5 1.0wt.%)합금을 570, 640, 740, 800℃에서 2.5시간 최종 열처리한 후 미세 조직과 석출물을 TEM으로 관찰한 결과이다. 광학 현미경으로 관찰한 결과와 마찬가지로 Sn첨가량에 따른 미세조직변화는 거의 관찰되지 않았으나, 최종 열처리온도에 따른 미세 조직변화와 석출물의 형태나 크기의 차이는 확연히 다르게 관찰되었다. 570℃에서는 미세 조직 차이를 거의 관찰할 수 없었으나, 640, 740℃에서는 석출물의 형태가 다르게 나타났다. 즉, 570℃에서는 작은 원형의 석출물들이 분포함을 관찰하였고 640℃에서는 원형과 기다란 석출물들이 불균일하게 분포함을 관찰하였다. 740, 800℃에서는 기다란 큰 석출물들이 분포함을 알 수 있었다. 이렇게 석출물의 형태와 분포가 다르게 나타나는 이유는 1.5 wt.% Nb 영향으로 약 590℃는  $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역에서 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상으로 상 변태하는 공정반응이 일어나는 영역으로 상 변화에 의해 석출물의 형태가 다르게 나타나는 것으로 생각되어진다<sup>10)</sup>. 이 상 변화에 형성된  $\beta_{Zr}$ 이 부식저항성에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다<sup>3)</sup>.

그림 2는 SEM을 이용하여 740, 800℃ 온도에서 최종 열처리를 실시한 Zr- 1.5Nb-xSn(0.5, 1.0wt.%)합금의 석출물의 분포를 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 740℃에서 최종 열처리를 실시한 합금을 보면 결정립내에 기다란  $\beta_{Zr}$ 만 존재하고 있으며 입계 (grain boundary)를 따라 다각형의 석출물들이 존재함을 확인 할 수 있었으며 Sn함량에 따른 차이는 관찰되지 않았다. 800℃에서 마지막 열처리를 실시한 합금들을 살펴보면 이 합금들 역시 합금간 차이는 관찰되지 않았으나 결정립 내에 존재하는 기다란 형태의  $\beta_{Zr}$ 량은 감소하고 입내에서  $\beta_{Zr}$ 이 다량 존재함을 확인 할 수 있었다. 즉, 800℃에서 최종 열처리를 수행하면  $\beta_{Zr}$ 이 입내로 확장하여 매우 많은 영역을 차지하고 있음이 관찰되었다.

즉, Zr-1.5Nb-xSn(0.0, 0.5, 1.0, 2.0wt.%)3원계 합금에 대해 미세조직을 TEM과 SEM을 이용하여 관찰해본 결과 Sn함량에 따른 조직변화는 관찰되지 않았으나 최종 열처리온도에 따른 미세조직변화 및 석출물특성 및 형태변화는 뚜렷이 관찰되었다. 이는 합금의 첨가원소 중에서 고용도 이상으로 첨가한 Nb(1.5wt.%)의 영향으로 짐작할 수 있다. Zr-Nb의 상태도를 보면<sup>11)</sup> 알 수 있듯이 온도에 따라 상변화가 일어나게 되는데 본 시험에서의 400, 470, 510, 570℃의 온도구역은  $\alpha+\beta_{Nb}$ 의 영역으로, 640, 670, 740, 800℃의 온도구간은  $\alpha+\beta_{Zr}$ 의 영역으로 대별된다. 따라서, 이 온도구간들은  $\beta_{Nb} \rightarrow \beta_{Zr}$ 으로 상 변화가 일어나는 온도구간으로 이와 같은 상변화의 영향으로 석출물의 크기와 형태가 변화하는 것으로 생각되어

진다<sup>10)</sup>.

### 3.2 부식거동에 미치는 Sn함량 및 최종 열처리 온도의 영향

Nb을 고용도 이상 첨가하고 Sn함량 변화를 시킨 Zr-1.5Nb-xSn합금의 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 360°C 순수 물 분위기에서 부식시험을 실시하였다. 아울러 최종 열처리 온도가 부식특성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

그림 3은 마지막 열처리를 400, 470, 510, 570, 610, 640, 670, 740, 800°C 까지 2.5시간 실시한 후 360°C 순수 물 분위기에서 부식 시험한 결과이다. 마지막 열처리 온도가 400°C-570°C 사이의 온도에서는 가장 우수한 부식 저항성을 보였으며 합금간 차이는 거의 나타나지 않았다. 그러나 610°C 이상의 온도에서는 급격히 큰 무게증가량과 함께 Sn함량이 증가함에 따라 낮은 무게증가량을 보이고 있다. 400°C-570°C 사이 온도에서 우수한 내식성을 나타내는 결과는  $\alpha_{Zr}$ 합금 내의  $\beta_{Nb}$ 함량의 변화와 내부결함의 회복에 기인한 것으로 생각되어진다. 즉, 가공조직과 부분 재결정조직을 갖는 재료의 부식특성은 저하되고 완전 재결정 조직을 갖는 재료의 부식저항성이 높은 것으로 보여진다. 이 결과는 재결정 조직을 갖는 재료의 내식성이 응력이완 조직을 갖는 재료의 내식성보다 우수하다는 연구와 잘 일치한다<sup>12)</sup>. 여기서 610°C 이상의 온도에서 마지막 열처리를 실시한 합금들은 큰 무게증가량을 보이고 있다. 이는 Nb(1.5 wt.%)을 고용도 이상 첨가한 합금 이어서 고온으로 갈수록 내식성이 저하되는 원인은  $\beta_{Zr}$ 의 형성에 의한 것으로 생각된다. 즉, Nb을 첨가한 Zr합금의 부식특성은  $\beta_{Zr}$ 의 생성이 부식저항성을 감소시킨다는 연구결과와 잘 일치하며,  $\beta_{Zr}$ 형성과 석출물의 크기와 분포가 부식저항성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 최종 열처리온도가 740, 800°C에서 가장 큰 무게증가량을 보이는데 이는 앞서 언급한대로 기다란  $\beta_{Zr}$ 형성 뿐 만 아니라 입내에  $\beta_{Zr}$ 이 존재하기 때문에 이로 인해 부식저항성이 저하되는 것으로 생각되어진다<sup>3)</sup>.

### 3.3 Zr-1.5Nb-xSn합금에서 최종 열처리 온도에 따른 미세조직과 부식특성과의 관계

최종 열처리 온도에 따른 재결정 거동 및 부식거동을 살펴본 결과 미세조직 관찰에서는 최종 열처리 온도에 따라 석출물의 형태와 크기가 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. 즉, 최종 열처리 온도가 640°C 이하의 온도(400, 470, 510, 570°C)에서 열처리를 실시한 합금들에서는 석출물이 둥근형상을 나타내었으며 작고 고르게 분포함을 확인할 수 있었는데 최종 열처리 온도가 640°C 이상(670, 740, 800°C)에서 열처리 한 경우는  $\beta_{Zr}$ 생성에 의해 석출물의 형태가 기다란 바늘 모양을 가지고 있음을 알 수 있었으며 최종 열처리 온도가 증가(670, 740, 800°C)함에 따라 이  $\beta_{Zr}$  석출물은 결정입계를 따라서 성장하는 것이 관찰되었다.

이렇게 석출물의 크기와 형태가 다르게 형성되어있는 합금들을 가지고 부식시험을 실시해 본 결과에서는 부식저항성에 기여한다고 알려져 있는  $\beta_{Nb}$ 이 형성되는 온도구간에서 가장 우수한 부식저항성을 나타내고 있었으며, 부식저항성을 저하시킨다고 알려져 있는  $\beta_{Zr}$ 이 형성하고 성장하는 640°C 온도 이상(670, 740, 800°C)으로 갈수록 부식저항성은 급격히 저하됨을 확인할 수 있었다. 이는 결국 이는 앞에서 언급한 바와 같이 Zr합금의 부식특성은 미세

조직과 밀접한 관계가 있으며 석출물의 특성변화는 부식저항성에 매우 크게 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Zr-1.5Nb-xSn 3원계 합금에 대하여 최종 열처리 온도를 다르게 실시하여 미세조직 변화 및 부식거동을 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 미세조직 관찰에서는 최종 열처리온도에 따라 석출물의 형태와 크기가 다르게 나타남을 확인할 수 있었는데 특히 최종 열처리 온도가 640℃ 이상에서 열처리한 경우는  $\beta_{Zr}$  생성에 의해 석출물의 형태가 기다란 바늘모양을 가지고 있음을 알 수 있었으며 최종 열처리 온도가 증가함에 따라 이  $\beta_{Zr}$  석출물은 결정입계를 따라서 성장하는 것이 관찰되었다.
- 2) 고용도 이상 첨가한 Nb(1.5 wt.%)의 영향으로 최종 열처리 온도가 부식저항성에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 즉, 610℃ 이상에서는 상 변화가 일어나  $\beta_{Zr}$ 이 형성하고 성장함에 따라 내식성을 저하시키는 것으로 생각되어진다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. H. Jeong, KAERI report RR-1580/95 (1995)
2. G. P. Sabol, R. J. Comstock, R. A. Weiner, P. Larouere and R. N. Stanutz, ASTM STP 1245 (1994) 724
3. R. J. Comstock, G. Schoenberger and G. P. Sabol, ASTM STP 1295 (1996) 710
4. A. V. Nikulina, P. P. Markelov and M. M. Peregud, J. Nucl. Mater., 238 (1996) 205
5. A. M. Garde, ASTM STP 1132 (1991) 566
6. T. Isobe and Y. Matsuo, 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov., (1990) 5
7. J. S. Koo, J. M. Kim, S. I. Hong and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 9 (1999) 1000
8. H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, ASTM STP 1254 (1994) 615
9. H. Anada and K. Takeda, ASTM STP 1295 (1996) 35
10. J. C. Woo, Chpenter, J. A. Sawucju and S. K. Macewem, J. Nucl. Mater., 172 (1990) 71
11. Y. F. Bychkov, A. N. Rozanov and D. M. Skorov, J. Nul. Energy, 5 (1957) 402
12. J. H. Schemel, Zirconium alloy fuel clad tubing engineering guide sandvik special Metals, Kennewick, WA (1989)

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

Alloy System	ID	Chemical Composition (wt.)		
		Nb	Sn	Zr
Zr -1.5Nb -xSn	0.0Sn	1.58	0.13	bal.
	0.5Sn	1.52	0.49	
	1.0Sn	1.51	1.08	
	2.0Sn	1.56	2.05	

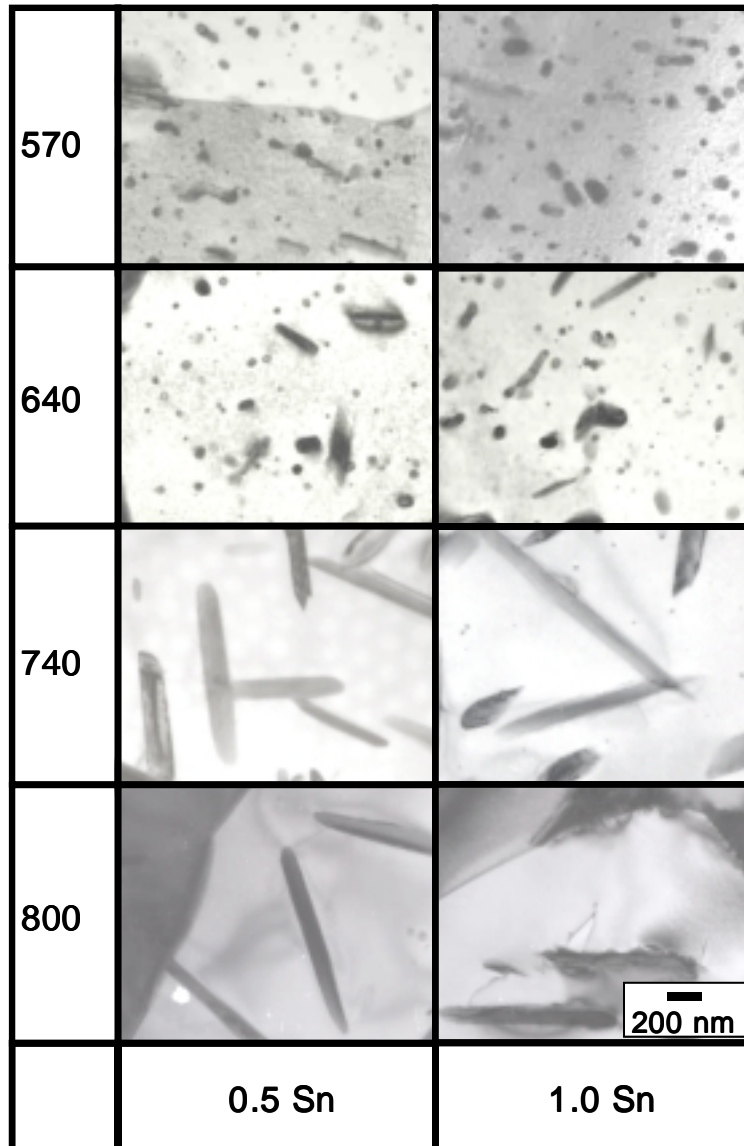


Fig. 1. TEM micrographs of Zr-1.5Nb-xSn alloys with the final annealing temperatures for 2.5 hours



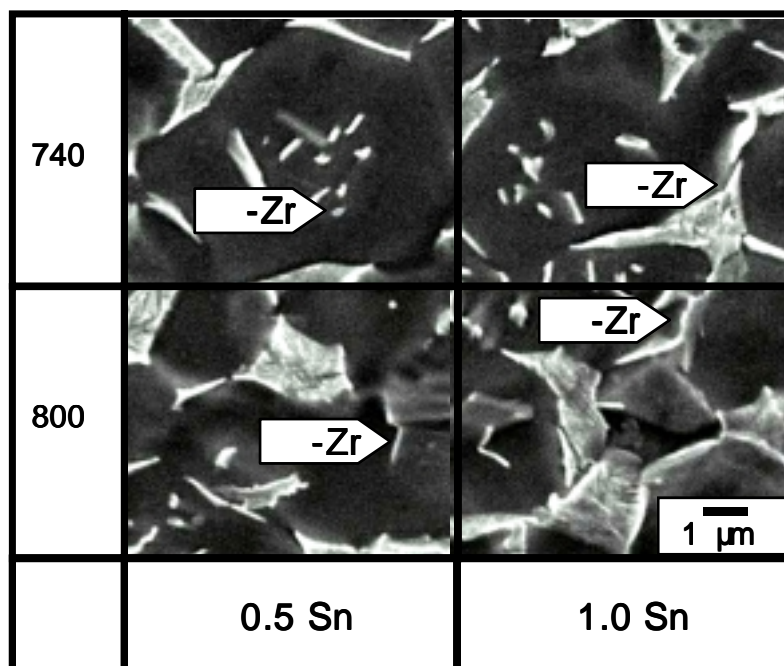


Fig. 2. SEM micrographs of Zr-1.5Nb-xSn alloys with the final annealing temperatures for 2.5 hours

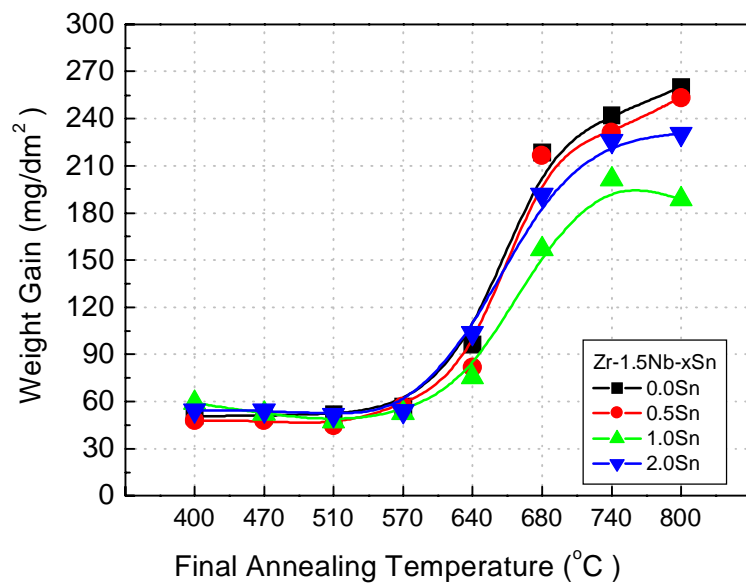


Fig. 3. Weight gain of Zr -1.5Nb -xSn alloys after the corrosion test for 150 days in 360 water