

'99 춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## Zr-Nb계 합금의 제조공정에 따른 미세조직과 부식에 관한 연구

### Microstructure and Corrosion Characteristics of Zr-Nb Alloys in Relation to Manufacturing Process

김정민, 이명호, 최병권, 정용환

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

Zr-1Nb-0.2Cu 신합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금의 제조공정에 따른 미세조직과 부식특성을 조사하기 위하여, 제조공정을 달리한 시편을 400°C steam 분위기 하에서 Autoclave 부식 시험을 수행하였으며, 열처리가 끝난 시편의 미세조직을 TEM으로 관찰하였다. Zr-1Nb-0.2Cu 및 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금은 내식성이 열처리에 민감하게 변화하는 것으로 관찰되었는데, 대체로 열처리( $\Sigma(A)$ ) 양이 증가함에 따라 내식성이 증가하였다. 하지만, 합금의 부식특성을 annealing parameter만으로 설명하기는 어려웠는데 이는 냉간 압연이나 마지막 열처리가  $\Sigma(A)$ 에 영향을 (거의) 미치지 않더라도 미세조직 및 석출물에는 큰 영향을 미치기 때문이다.

#### Abstract

To investigate the influence of manufacturing process on the microstructure and corrosion characteristics of Zr-1Nb-0.2Cu and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys, corrosion test at 400°C steam was conducted for specimens prepared by various processes. TEM studies were also carried out to investigate the microstructure of the samples. Corrosion behavior of Zr-1Nb-0.2Cu and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys was significantly influenced by heat treatment. Namely, the corrosion resistance of alloy was generally increased as the  $\Sigma(A)$  was increased. However, the corrosion behavior of alloy could not be fully explained by considering only annealing parameter. This is because the microstructure and the precipitate characteristics can be greatly influenced by cold rolling and final heat treatment even though the  $\Sigma(A)$  was almost unchanged.

## 1. 서론

기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4보다 내식성이 우수한 신합금의 개발은 원자력 발전소의 가동조건이 점차 가혹해짐에 따라 활발히 진행되어 왔다. 신합금의 조성은 기존의 Zircaloy-4합금에 새로운 합금원소를 첨가하는 modified Zircaloy계 합금, Zr-Nb계 합금 등 매우 다양하며, 특히 미국의 Westinghouse는 기존의 Zircaloy합금과 러시아에서 사용해 오던 Zr-1Nb합금을 결합하여 ZIRLO(Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데 내식성이 매우 우수하다고 보고된바 있다 [1-3]. 한편, KAERI에서는 러시아의 Zr-1Nb합금에 Cu를 소량 첨가하여 내식성을 더욱 증가시킨 Zr-1Nb-0.2Cu합금 등을 개발 중에 있으며 내식성을 극대화하기 위한 제조공정의 최적화가 현재 연구되고 있다.

Zr합금은 불순물 또는 합금원소에 따라 다양한 석출물을 가지며[4], 합금의 부식거동이 석출물의 특성에 큰 영향을 받기 때문에 주어진 합금계에 따라 적절한 미세조직을 갖도록 하는 최적의 제조공정이 확립되어야 한다. Nb이 고용도 이상(약 0.6wt% [5])으로 첨가된 Zr-2.5%Nb이나 Zr-1%Nb 합금의 경우에 열처리에 따라 내식성이 크게 달라지는 것으로 보고되고 있는데 [6,7], 준안정상인  $\beta$ -Zr상이 석출될 경우에 내식성은 저하되며 안정상인  $\beta$ -Nb상이 석출될 경우에는 내식성이 증가되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 사용된 Zr-1Nb-0.2Cu합금은 이미 상용중인 Zircaloy계 합금과는 달리 제조공정이 아직 최적화 되어 있지 못 하다. 따라서, 이 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe(ZIRLO™의 조성)합금의 제조공정에 따른 부식특성을 조사하여 공정의 최적화를 이루고자 하였으며, 미세조직을 TEM으로 관찰하여 Autoclave 부식 실험결과와 비교함으로써 미세조직과 부식특성과의 관계를 밝히고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Zr-1Nb-0.2Cu와 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe의 조성을 갖는 Zr-Nb계 합금을 다음과 같은 방법을 통해 설계 제작하였다. 먼저 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button 형태의 ingot을 제조한 후  $\beta$ -열처리를 통해 ingot내의 조성이 균일해지도록 하였다. Fig. 1에 나타내었듯이 두 가지 제조공정을 거쳐 약 1mm 두께의 판재를 제조하였는데, condition A에서는 1차 재결정 열처리단계에서 장시간의 annealing을 수행하는 등  $\Sigma(A)$ 를 크게 하도록 의도되었으며, condition B에서는 반대로 중간에  $\beta$ -열처리를 다시 수행함으로써 비교적 작은  $\Sigma(A)$ 값을 갖도록 하였다. 또한, 마지막 열처리의 영향을 조사하기 위하여 460°C에서 3시간 또는 50시간 두 가지로 열처리하여 condition 1, 2라 각각 명칭하였다.

열처리가 완료된 시편들은 부식특성을 평가하기 위해 15 x 20 x 1mm의 판재 형태로 가공하였으며 표면을 SiC연마지로 2400번까지 연마하여 동일한 표면상태를 갖도록 준비하였다. 시편의 내식성은 400°C steam(1500psi)조건하에서 Autoclave 시험을 수행하여 노출시간에 따른 무게증가량의 변화를 측정하여 평가하였다.

제조공정에 따른 미세조직을 관찰하기 위하여 TEM을 사용하였으며 기지 내에 존재하는 석출물의 성분은 EDS를 이용하여 분석하였다. TEM 관찰용 시편은 약 70  $\mu$ m까지 기계적으로 연마한 후 -45°C의 ethanol(90%)과 perchloric acid(10%)의 혼합용액에서 12V 조건에서 jet연마하여 박막시편을 준비하였다. 끝으로 관찰된 석출물의 특성 및 미세조직과 부식

시험결과를 비교 분석하여 상호 연관성을 밝히고자 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 합금의 부식특성

제조공정 및 마지막 열처리에 따른 합금의 부식특성은 Fig. 2에 나타내었다. (a)에서는 Zr-1Nb-0.2Cu합금의 경우를 보여 주는데, condition A가 B보다 그리고 동일 공정 조건에서는 condition 2가 1보다 내식성 관점에서 유리하였다. 전체적으로는 열처리가 장시간 수행되는 것이 내식성을 좋게 하는 경향을 보인다고 말할 수 있다.

한편, 제조 공정에 따른 합금의 특성 변화를 체계화된 변수로써 나타내는 방법중의 하나는 A-parameter라 불리어 지는 cumulative annealing parameter인데, 이 변수는 제조 공정과 합금의 석출물 크기 및 내식성에 미치는 각종 열처리의 영향을 표현하는데 성공적으로 사용되어 왔다. Q/R을 40000K로 대입하여 계산하면 [8], condition A는  $\Sigma(A)$ 가 약  $9.54 \times 10^{-20}$ (h), condition B는 약  $8.63 \times 10^{-20}$ (h)이다.

마지막 열처리의 경우 중간 열처리에 비하여 낮은 온도에서 열처리하기 때문에  $\Sigma(A)$ 에 큰 영향을 미치지 못 한다. 그러나, condition 1과 2의 결과가 상당한 차이를 보임을 알 수 있으며, 더구나  $\Sigma(A)$ 가 작은 condition B-2 시편이 condition A-1 시편보다 나은 내식성을 나타내었다. 따라서, 부식에 미치는 열처리의 영향을  $\Sigma(A)$ 만으로 설명하기에는 한계가 있음을 알 수 있다. Fig. 2 (b)에서는 ZIRLO합금의 부식 결과를 나타내고 있는데 Zr-1Nb-0.2Cu합금의 경우와 매우 유사한 부식 거동을 보여주고 있다. 즉, A-2조건이 내식성 관점에서는 가장 우수하며 B-1조건이 가장 열등한 것을 알 수 있다.

#### 미세조직 및 석출물의 특성

네 가지 제조공정에 따른 Zr-1Nb-0.2Cu합금의 미세조직은 Fig. 3에 나타내었다. 대체로 석출물의 크기는  $\Sigma(A)$ 에 비례하였는데, 즉  $\Sigma(A)$ 가 가장 큰 condition A-2에서 가장 큰 석출물이,  $\Sigma(A)$ 가 가장 작은 condition B-1에서 가장 미세한 석출물이 관찰되었다. 또한, 마지막 냉간 가공 이후에 짧은 aging이 수행된 condition 1 (a, b)에서는 가공조직이 그대로 존재하는 반면, 장시간의 aging이 된 condition 2에서는 재결정이 거의 완료된 것을 알 수 있었다.

석출물에 대한 성분 분석은 EDS를 이용하였으며 Fig 4에서 나타내듯이 두 가지의 석출물 형태가 존재함을 관찰할 수 있었다. 한 가지 종류는 Nb의 함량이 20% 이상인 석출물로서  $\beta$ -Nb 혹은 Nb-rich 천이상인 것으로 생각되며, 다른 하나는 Nb의 함량이 20% 이하인 석출물로 준안정상인  $\beta$ -Zr일 것으로 사료된다. 네 가지 제조 공정에 따른 시편들 모두가 두 가지 석출물을 포함하는 것으로 관찰되었으며, 석출물의 형태나 크기 등의 특성으로 두 가지 상을 구별할 수는 없었다.

한편, Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe합금의 미세조직 및 석출물 분석은 Fig. 5에 나타내었다. (a, b)의 TEM사진에서는 condition 2로 제조된 시편의 미세조직을 보여 주는데, Zr-1Nb-0.2Cu합금의 경우와 마찬가지로  $\Sigma(A)$ 가 상대적으로 큰 condition A에서 좀더 큰 석출물이 관찰되었다. 그러나, 긴 시간의 마지막 aging처리에도 불구하고 단지 부분재결정만 일어났음을 보여주며 이는 Sn의 첨가에 의한 재결정의 지연에 기인한다고 사료된다 [9]. 석출물의 분석 결과 세 가지 형태의 석출물이 관찰되었는데, Fig. 4에서 언급된  $\beta$ -Zr과  $\beta$ -Nb(or Nb-rich

precipitate)의 두 상 외에도 Fig. 5 (c)의 EDS결과가 보여주듯 Zr-Nb-Fe type의 석출물이 존재함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Zr-1Nb-0.2Cu 및 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe합금은 제조공정에 따라 부식특성이 민감하게 변하는 것으로 관찰되었는데 전체적으로는 장시간 열처리된 합금의 내식성이 우수하였다. 한편, 석출물의 크기는  $\Sigma(A)$ 에 비례하여 증가하였으므로 석출물의 크기가 큰 것이 내식성관점에서 대체로 유리하다고 생각된다.

그러나, 전체 열처리의 양을 표현하는  $\Sigma(A)$ 가 유사하여도 냉간 압연이나 마지막 열처리에 의해 부식특성이 달라지는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 열처리와 마찬가지로 냉간 압연도 미세조직 및 석출물의 형성에 영향을 미치며 특히 마지막 열처리조건에 따라 최종 시편의 재결정 양이 다르기 때문으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. G.P. Sabol and S.G. McDonald : Nucl. Sci. & Eng. **63** (1977) 83
2. T. Isobe, Y. Matsuo, and Y. Mae : ASTM STP **1245** (1994) 437
3. G.P. Sabol, G.R. Kiln, M.G. Balfour, and E. Roberts : ASTM STP **1023** (1989) 227
4. Y.H. Jeong : Korean J. of Materials Research **6**, no.6 (1996) 585
5. V. Perovic, G.C. Weatherly, and R.G. Fleck, Can. Metall. Q. **24** (1985) 253
6. S. Kass : Corrosion-NACE **27**, no.10 (1971) 443
7. G.P. Sabol, G. Schoenberger, and M.G. Balfour, IAEA Technical Meeting on Materials for Advanced Water Cooled Reactors (1991) 122
8. F. Garzarolli, E. Steinberg, and H.G. Weidinger, ASTM STP **1023** (1989) 202
9. J.S. Koo, M.S. thesis, Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National Univ. (1999)

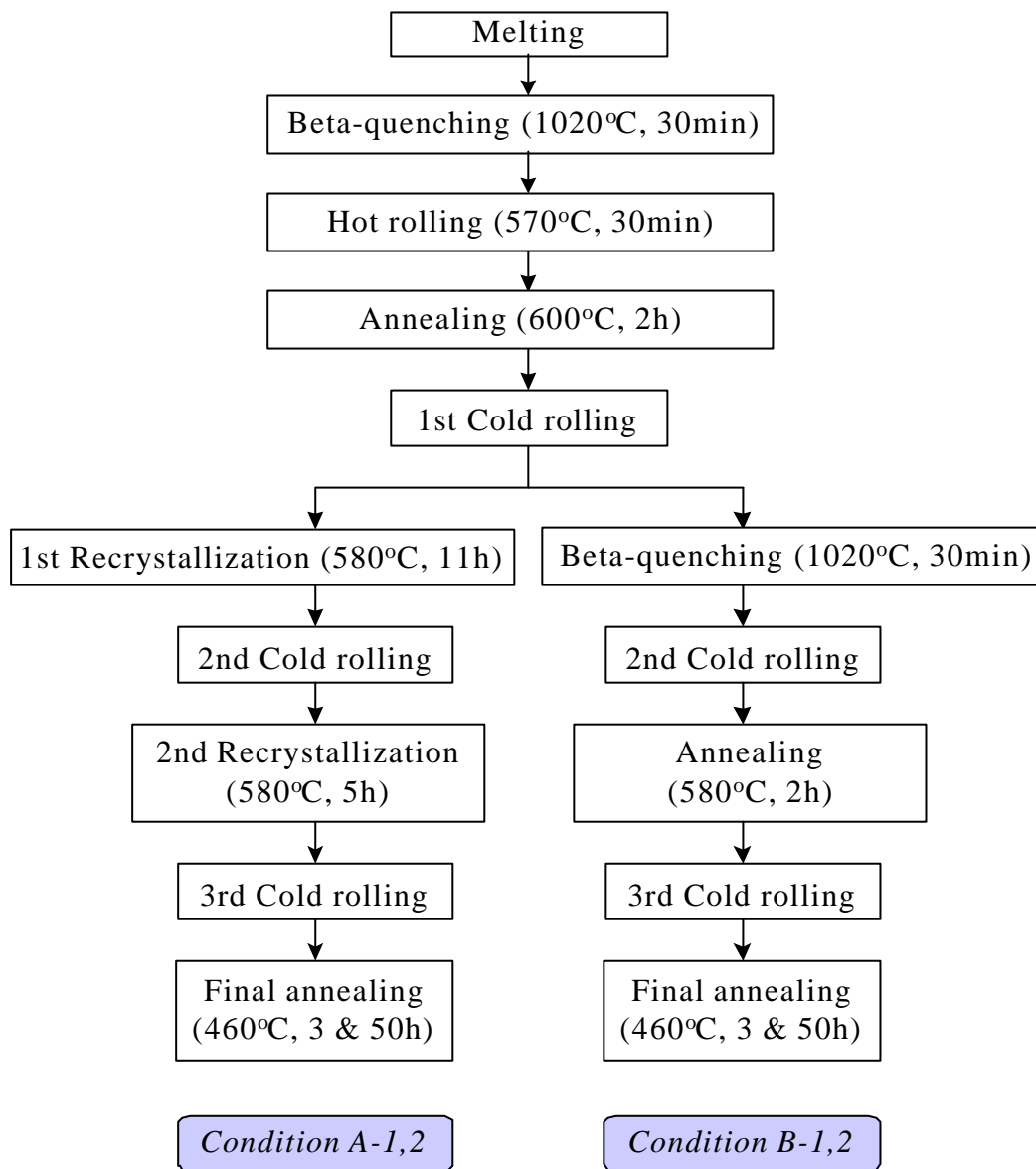
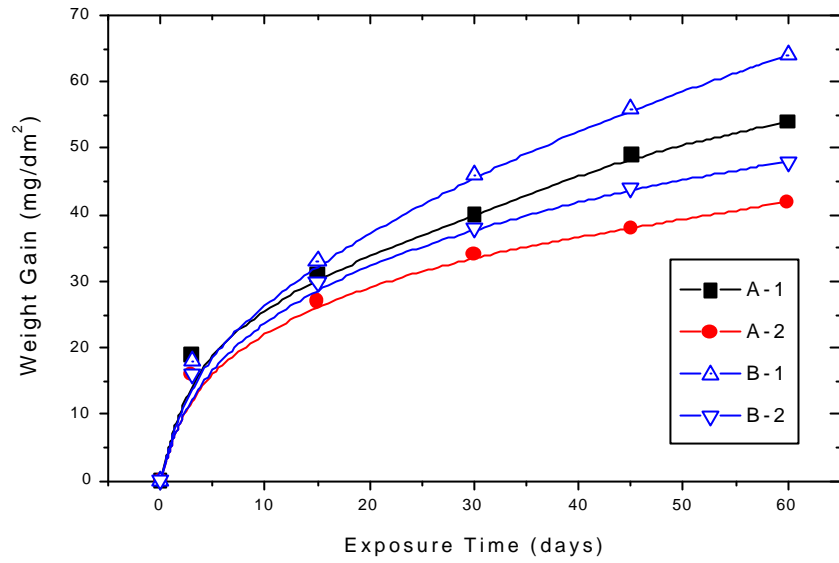
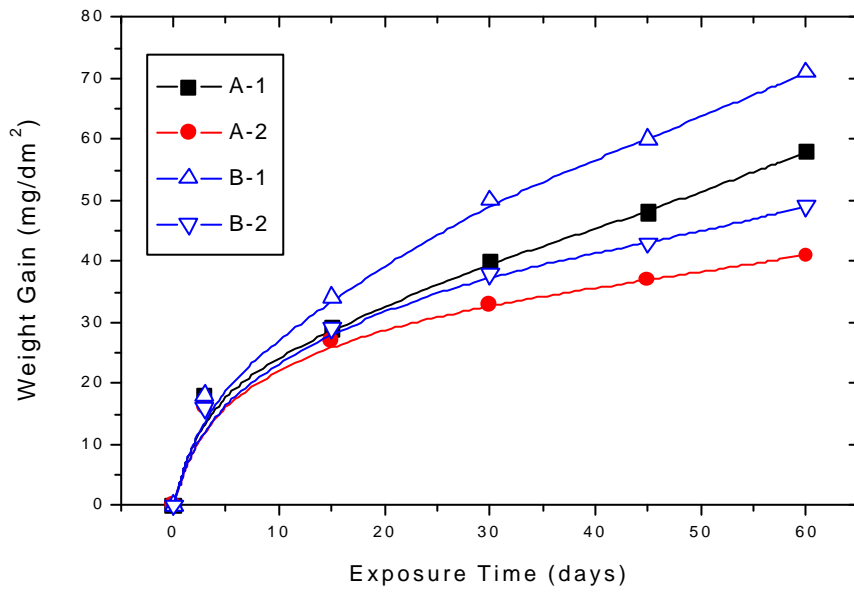


Figure 1. Manufacturing processes investigated for optimizing the process for corrosion resistance

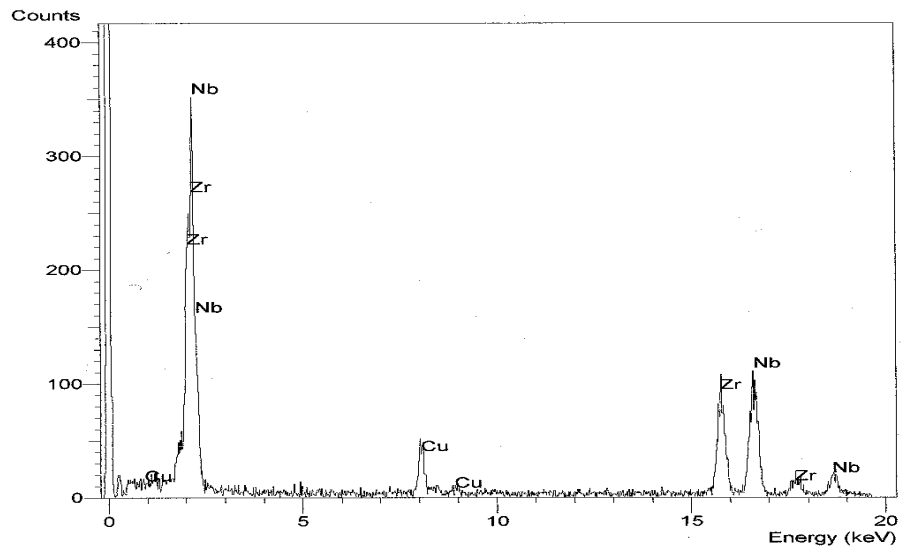


(a)

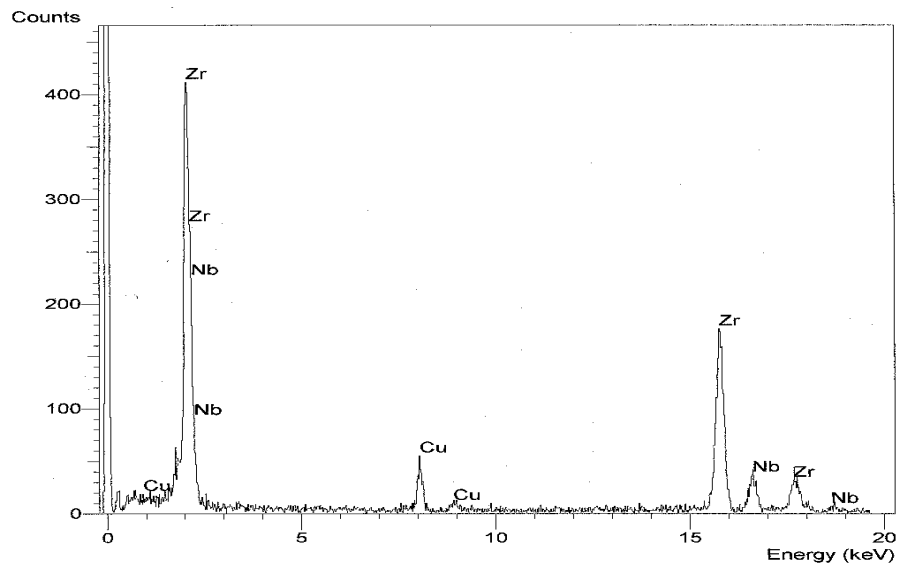


(b)

Figure 2. Effect of manufacturing process on the corrosion behavior of alloys (400°C steam)  
 (a) Zr-1Nb-0.2Cu (b) Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe

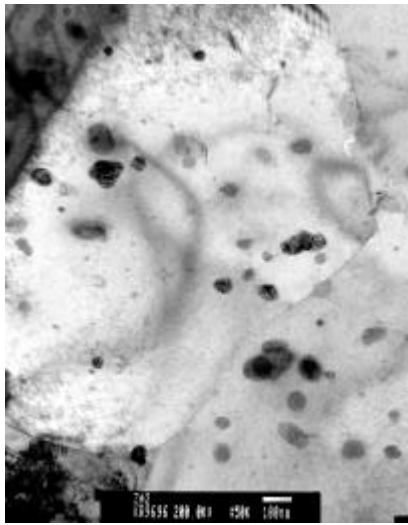


(a)

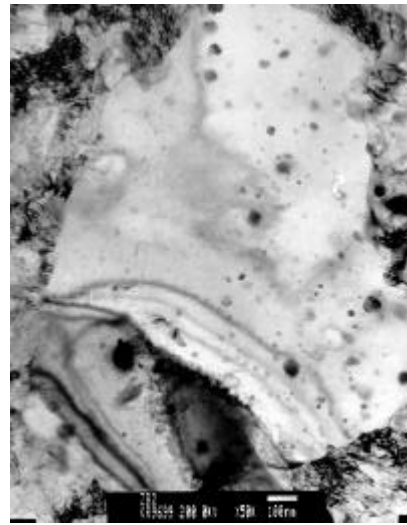


(b)

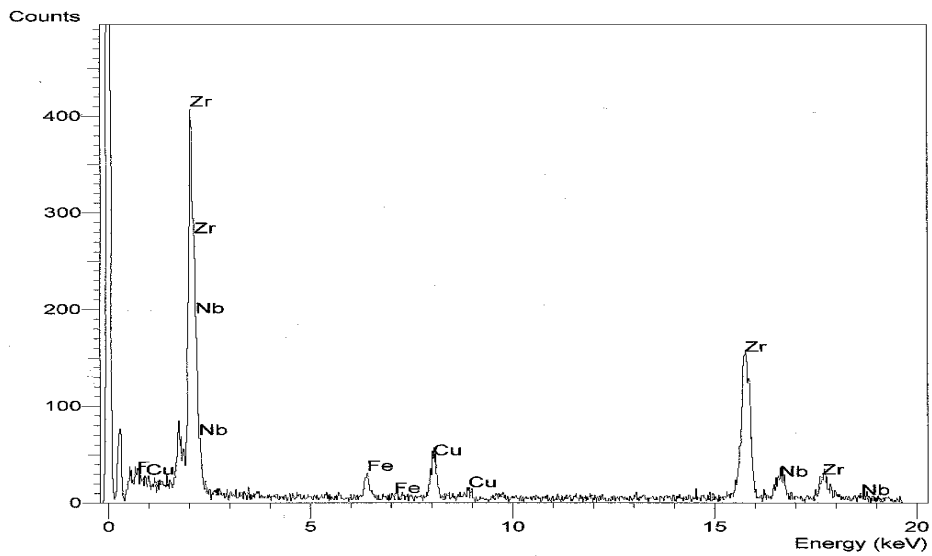
Figure 4. Typical EDS of precipitates in Zr-1Nb-0.2Cu alloy  
 (a) beta-Nb (or beta-enriched) (b) beta-Zr



(a)



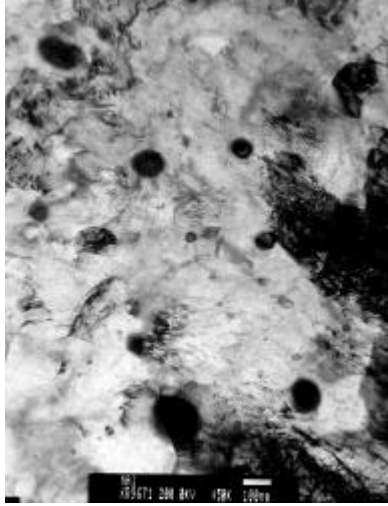
(b)



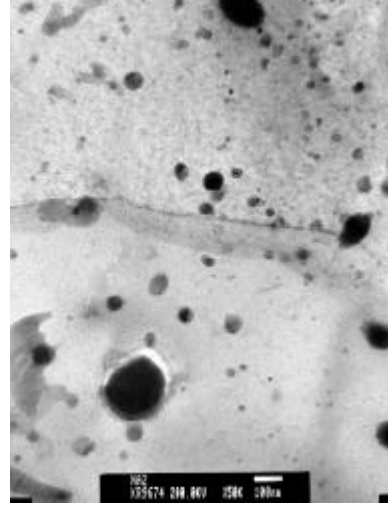
(c)

Figure 5. TEM micrograph of Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloy manufactured by various processes  
(a) condition A-2 (b) condition B-2  
(c) EDS of Zr-Nb-Fe type precipitate

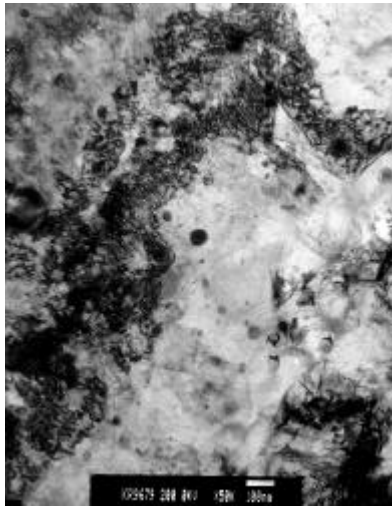




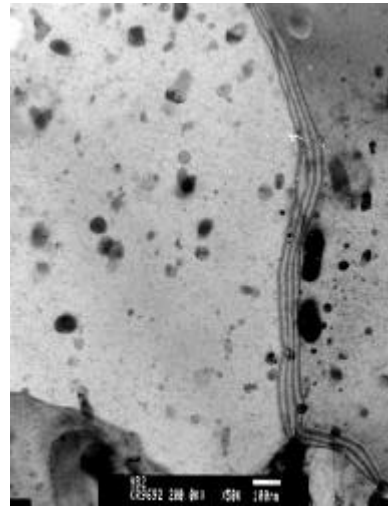
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3. TEM micrograph of Zr-1Nb-0.2Cu alloys manufactured by various processes  
(a) condition A-1 (b) condition A-2  
(c) condition B-1 (d) condition B-2