

핵연료피복관용 Zr합금의 석출물 조성 및 결정구조에 관한 연구

정용환, 김경호, 김창호, 김영석, 국일현
한국원자력연구소

요 약

핵연료 피복관용 신합금으로 개발되고 있는 여러 가지 Zr합금에서 생성되는 석출물의 특성을 규명하기 위하여 EDX가 부착된 TEM을 이용하여 석출물에 관한 연구를 수행하였다. Zr1.4Sn0.2Fe0.1Cr 합금에서는 두 종류의 석출물이 생성되는데 하나는 석출물의 대부분을 차지하는 HCP 구조의 $Zr(Cr,Fe)_2$ 석출물로서 이는 등근 형태를 유지하며 결정립내나 결정립계에 관계없이 널리 분산되어 분포된다. 다른 하나의 석출물은 극히 일부에서만 관찰되는 $Zr_2(Fe,Si)$ 성분의 석출물로서 이는 tetragonal 구조를 갖는다. Zr0.5Nb0.6Fe0.3V 합금에서는 tetragonal $(Zr,Nb)_2(Fe,V)$ 석출물이 형성되며, Nb이 1.0 wt.% 첨가된 Zr1.0Nb0.6Fe0.3V 합금에서는 HCP 구조의 $(Zr,Nb)(Fe,V)_2$ 석출물과 BCC 구조인 β -Zr이 생성된다. Zr1.0Nb0.6Fe0.3V 합금을 제외하고는 대부분의 합금에서 석출물은 약 1.0 μm 의 크기를 나타냈다. 합금 조성이 다를 경우에 석출물 크기와 350°C 부식 특성과는 연관성이 없는 것으로 나타났다.

1. 서 론

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr합금의 물리적 및 화학적 성질은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 특히 고온, 고압에서의 부식 거동, 열처리에 따른 결정립 성장 및 기계적 성질은 석출물 특성에 따라 강하게 영향을 받는다. 그러므로 석출물에 관한 연구는 많은 관심의 대상이 되고 있다. 석출물 연구는 초기에는 광학현미경이나 SEM을 이용한 거시적인 연구에서 시작하여 점차 TEM/EDX를 이용한 미시적 연구로 발전하여 왔다. 원전 선진국에서는 수년전부터 피복관용 신합금 개발을 위해 집중적으로 연구를 수행해오고 있으며 일부 신합금은 노내시험을 마치고 상용로 사용단계에 이르렀다. 국내에서도 최근에 Zr신합금 개발관련 연구를 착수하여 여러 가지 신합금의 성질을 평가하는 단계에 와 있다.[1]

본 연구에서는 그동안 신합금 개발을 위해 독일의 Siemens사와 공동으로 수행된 많은 합금중에서 일부합금을 선별하여 석출물의 특성을 조사하고자 하였다. 또한 개량 Zircaloy-4합금을 기준합금으로 사용하였다. 다원계 합금에서 Nb량의 변화가 부식에 미치는 영향과 최적 Nb 첨가량에 대해서는 아직까지 정확한 평가가 이루어지지 않고 있기 때문에 Nb첨가 합금에 대해서 연구를 수행하였으며, V첨가 합금에 대해서는 프랑스의 연구결과에서[2] V이 0.4wt.%이하로 첨가될 때 내식성이 매우 향상된다는 결과를 근거로 Cr를 대체할수 있는지의 가능성을 평가하기 위하여 선정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 4종류의 합금을 사용하였다. 표준 Zircaloy-4에 대해서는 이미 많은 연구 결과가 발표되었기 때문에 본 연구에서는 사용하지 않았으며 대신에 Sn이 1.4wt% 첨가된 개량 Zircaloy-4인 PCA(Prime Candidate Alloy)를 선택하였으며, Nb과 V이 첨가된

Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V 합금과 Nb량을 두배로 늘린 Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V 합금을 사용하였다. 또한 Nb과 Sn을 미량 첨가한 Zr_{0.1}Nb_{0.2}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr 합금에 대해서도 석출물 분석을 실시하였다. 개량 Zircaloy-4(PCA)는 독일의 Siemens-KWU에서 개발한 합금으로서 Sn을 기존의 1.5 wt%에서 1.4 wt%로 낮추고 Si를 적당량 첨가한 합금이다. 본 연구에 사용된 합금들은 Teledyne Wahchang Albany에서 arc 용해 방법으로 잉곳을 제조하고 독일의 NRG에서 가공한 핵연료 피복관용 tube로서 마지막 열처리하는 재결정 조직을 얻기 위해서 600°C에서 1시간 동안 동일조건에서 열처리하였다. TEM시편을 준비하기 위하여 처음에 두께 100 μm까지는 기계적으로 조연마하고 90 μm까지는 화학적으로 연마한 후 jet polishing을 실시하였다. Jet polishing을 위해 methanol에 15%의 perchloric acid를 첨가한 혼합 용액을 사용하였으며 온도는 -10°C로 유지하였다. 석출물은 JEOL 200 KV TEM을 이용하여 관찰하였으며 석출물 성분은 TEM에 부착된 EDX를 이용하여 분석하였는데 이때 beam크기는 약 20 nm로서 이보다 큰 석출물에 대해서만 정량적인 분석을 실시하였다. 석출물의 결정구조는 여러 가지 tilting방법에 의해 SADP를 구한 후 SADP분석용 computer program을 이용하여 분석하였다. 석출물의 평균 크기는 수십 장의 TEM사진으로부터 image analyzer를 이용하여 측정하였는데 한 종류의 시편에 대해 최소 250부터 최대 480개의 석출물에 대해 크기를 측정함으로써 통계적인 오차를 최소화 하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 4종류 합금에 대해 전형적인 석출물 분포와 형태를 보여주는 TEM사진이다. 그림 1-A는 개량 Zircaloy-4합금인 PCA의 전형적인 석출물 분포를 나타낸다. 석출물은 주로 결정립내에 분포되며 석출물의 형태는 대부분 등근 모양이나 타원형의 형태를 유지한다. Nb이 0.5wt% 첨가된 합금의 경우에(그림 1-B) 대부분의 석출물은 결정립계를 따라 석출되고 석출물의 형태는 대부분 등근형을 유지하며 석출물의 크기도 매우 작은 것부터 500 nm 정도의 매우 큰 석출물까지 고르게 분포되어 있다. Nb이 1.0wt% 첨가된 Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V 합금의 경우(그림 1-C)는 다른 합금과는 다른 모양의 석출물이 형성되는 것을 볼 수 있다. 즉 두 가지 형태의 석출물이 관찰되는데, 한 종류는 다른 합금에서도 전형적으로 나타나는 등근형의 석출물이며 또 하나는 결정립계를 가로질러서 놓여있는 매우 긴 형태의 석출물인데 이는 몇 개의 타원형 석출물이 연속적으로 이어진 형태를 유지한다. Nb와 Sn이 미량 첨가된 합금의 경우에는(그림 1-D) 일반적으로 등근 형태의 석출물이 관찰되며 이들 석출물은 결정립계나 결정립내 구분없이 고르게 분산되어 분포되어 있다. 이들 각각의 합금에 대해 석출물의 특성을 자세히 관찰하면 다음과 같다.

개량 Zircaloy-4(Zr_{1.4}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr) 합금의 석출물 : 개량 Zircaloy-4에서 형성된 석출물의 결정 구조를 분석한 결과, 대부분의 석출물은 일반적으로 기존 Zircaloy-4에서 전형적으로 나타나는 HCP 결정 구조의 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물인 것으로 분석되었으며 이런 석출물의 성분은 Zr-Cr-Fe로 구성된다. 이 경우 Fe/Cr비는 석출물에 따라서 1.63에서 1.85까지 약간씩 변하는 것으로 관찰되었다. 여기서 관찰되는 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물은 ZrCr₂ 결정 구조에서 Cr자리에 Fe가 일부 들어가는 구조의 C14 Laves형 석출물로 해석된다. Zircaloy-4에서는 HCP 이외에 FCC구조를 갖는 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물도 발견되는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 FCC Zr(Cr,Fe)₂ 석출물은 관찰되지 않았다. Zr(Cr,Fe)₂ 석출물 이외에 일부에서는 tetragonal 구조의 Zr₂(Fe,Si)석출물이 관찰되었는데, 이런 형태의 석출물은 등근형이 아니라 약간 긴 모양을 갖는 것을 알 수 있다. 기존의 Zircaloy-4에서는 Si가 함유된 석출물에 관하여 보고된 바가 없으나 PCA의 경우에 Si함유 석출물이 관찰된 것은 본 연구에서 사용한

PCA의 경우 Si함량이 89 ppm으로서 기존 합금(50 ppm 이하)에 비해 약간 높기 때문이라 사료된다. 이같은 결과로부터, Si가 미량 첨가되는 조건일지라도 석출물 형성에 크게 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V합금의 석출물 : Zr에Nb를 0.5wt% 첨가하고 V를 0.3wt% 첨가한 합금에 있어서는 그림 2-A에서 보는바와 같이 등근형의 석출물이 생성되는데 이를 분석한 결과 tetragonal 결정 구조를 갖는 (Zr,Nb)₂(Fe,V)석출물임을 알 수 있었다. 이들 석출물에 대한 EDX분석 결과, Nb, Fe, V이 모두 검출되는 것을 확인할 수 있었다. Zr내에서 Nb의 고용도는 약 0.6 wt%로 보고된 바 있는데 0.5 wt%의 Nb를 첨가했음에도 불구하고 Nb는 모두 기지내에 고용되지 않고 많은양의 Nb는 석출물로 석출된다는 것을 확인하였다. 여기서 관찰된 (Zr,Nb)₂(Fe,V)석출물은 tetragonal Zr₂Fe 구조와 비교할때 Zr과 Nb의 원자반경이 유사하고 (Zr=145 pm, Nb=134 pm), Fe와 V의 원자 반경이 유사하기 때문에 (Fe=117 pm, V=122 pm) Zr자리에 Nb이 일부 치환되고 Fe자리에 V이 일부 치환되는 결정 구조를 이루면서 (Zr,Nb)₂(Fe,V)석출물로 형성된다고 할 수 있다.

Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V합금의 석출물 : 그림 2-B는 긴 석출물에 대한 분석 결과를 보여주고 있는데 길고 조대한 석출물은 여러 개의 타원형 석출물이 연속적으로 이어진 모양을 보인다. 이런 모양의 조대한 석출물에 대해 SADP를 분석한 결과 BCC구조의 β-Zr임을 알 수 있었으며 석출물의 성분은 Nb이 첨가된 Zr-Nb조성을 갖는다. 일부에서는 타원형의 매우 큰 석출물이 관찰되는데 이들의 성분은 Zr-Nb으로 구성되어 있으며 Fe, V은 검출되지 않고 Nb이 약 11 at.% 첨가된 것으로 나타났다.

Zr_{0.1}Nb_{0.2}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr합금의 석출물 : 위의 합금에서는 0.1 wt%의 Nb과 0.2 wt%의 Sn이 미량 첨가되는데 이들 원소의 고용도는 이보다 높기 때문에 첨가량의 대부분은 모두 기지금속내에 고용되며 단지 Fe와 Cr이 석출물 형성에 기여한다. 이 합금에서는 등근형 석출물이 석출되는데 SADP를 분석한 결과 모두 HCP 결정 구조임을 확인하였으며 이들 합금에 대해 EDX로 성분 분석한 결과 Zr-Cr-Fe 조성을 갖는 것을 알 수 있었다. 따라서 이 합금에서 생성되는 석출물은 한 종류의 HCP Zr(Cr,Fe)₂ 석출물로서 이는 일반적으로 표준 Zircaloy-4나 PCA에서 전형적으로 나타나는 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물과 같은 조성 및 같은 결정 구조를 갖는 석출물이라고 생각된다.

여러 종류의 Zr합금에서 관찰되는 수많은 석출물에 대해 분석 결과를 종합적으로 나타내면 표 1과 같다. 개량형 Zircaloy-4인 PCA의 경우에 두 종류의 석출물이 존재하는데 하나는 Zr(Fe,Cr)₂ 석출물로서 이는 HCP구조이고 조성은 Zr(Fe_xCr_{1-x})₂로 표현할 수 있으며 이 경우 석출물에 따라서 x=0.62-0.65로 변할 수 있으며, Fe/Cr비는 1.63에서 1.85까지 변한다. 다른 하나의 석출물은 Si가 함유된 Zr₂(Fe,Si) 석출물인데 이는 tetragonal 구조이며 Zr₂(Fe_xSi_{1-x})의 조성을 갖는데 x=0.63 정도이고 Fe/Si비는 약 1.75를 나타낸다. Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V합금의 경우는 한 종류의 (Zr,Nb)₂(Fe,V) 석출물이 존재하는데 구조는 tetragonal이고 조성은 (Zr_xNb_{1-x})₂(Fe_yV_{1-y})로 표현할 수 있으며 석출물에 따라 x=0.78-0.86, y=0.63-0.64로 변하며 Fe/V비는 약 1.7의 값을 나타낸다. Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V합금에서는 HCP구조의 (Zr_xNb_{1-x})(Fe_yV_{1-y})₂ 석출물과 BCC구조의 β-Zr상이 형성된다. Zr_{0.2}Nb_{0.1}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr 합금에서는 기존의 Zircaloy-4에서 전형적으로 존재하는 HCP Zr(Fe,Cr)₂ 석출물만이 생성된다.

4. 결 론

Zr합금에서 생성되는 석출물 특성에 관하여 TEM/EDX를 이용하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- PCA합금에서는 HCP $Zr(Cr,Fe)_2$ 석출물이 주로 생성되며 일부에서는 tetragonal $Zr_2(Fe,Si)$ 석출물이 관찰되었다.
- $Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$ 합금에서는 tetragonal $(Zr,Nb)_2(Fe,V)$ 석출물이 생성되며 $Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$ 합금에서는 HCP 결정구조의 $(Zr,Nb)(Fe,V)_2$ 석출물과 Zr-Nb 조성의 β -Zr(BCC)이 생성된다.
- $Zr_{0.1}Nb_{0.2}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr$ 합금에서는 일반적으로 Zircaloy-4에서 주로 관찰되는 $Zr(Cr,Fe)_2$ 석출물이 생성되며 0.1Nb 첨가는 석출물 형성에 기여하지 않는다.
- β -Zr이 생성되는 1.0Nb합금을 제외하고는 세 종류 합금에서 석출물 크기는 약 0.1 μm 로 관찰되었으며 여러 조성의 합금에서 관찰된 석출물 크기와 350°C에서의 부식 특성과는 관계가 없는 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. 정용환, 김창호 : 대한금속학회지, 제33권, 제5호 (1995) 682
2. D. Charquet, J.P. Gros and J.F. Wadier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr.21-24 (1991)
3. C.E.L. Hunt and P. Niessen : J. Nucl. Mat. 38(1971) 17.

Table 1. Precipitate data of various Zr-base alloys

Alloy	Type of Precipitate	Space Lattice	Formula	Comments	Ratio
$Zr_{1.4}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr$ (PCA)	$Zr(Fe,Cr)_2$	HCP	$Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$	main, $x=0.62-0.65$	Fe/Cr 1.63-1.85
	$Zr_2(Fe,Si)$	Tetra.	$Zr_2(Fe_xSi_{1-x})$	minor $x=0.63$	Fe/Si 1.75
$Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$	$(Zr,Nb)_2(Fe,V)$	Tetra	$(Zr_xNb_{1-x})_2(Fe_yV_{1-y})$	$x=0.94-0.98$ $y=0.63-0.65$	Fe/V 1.70-1.85
$Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$	$(Zr,Nb)(Fe,V)_2$	HCP	$(Zr_xNb_{1-x})(Fe_yV_{1-y})_2$	$x=0.78-0.86$ $y=0.63-0.64$	Fe/V 1.70-1.77
	β -Zr	BCC	Zr_xNb_{1-x}	$x=0.85$	
$Zr_{0.2}Nb_{0.1}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr$	$Zr(Fe,Cr)_2$	HCP	$Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$	$x=0.69$	Fe/Cr 2.22

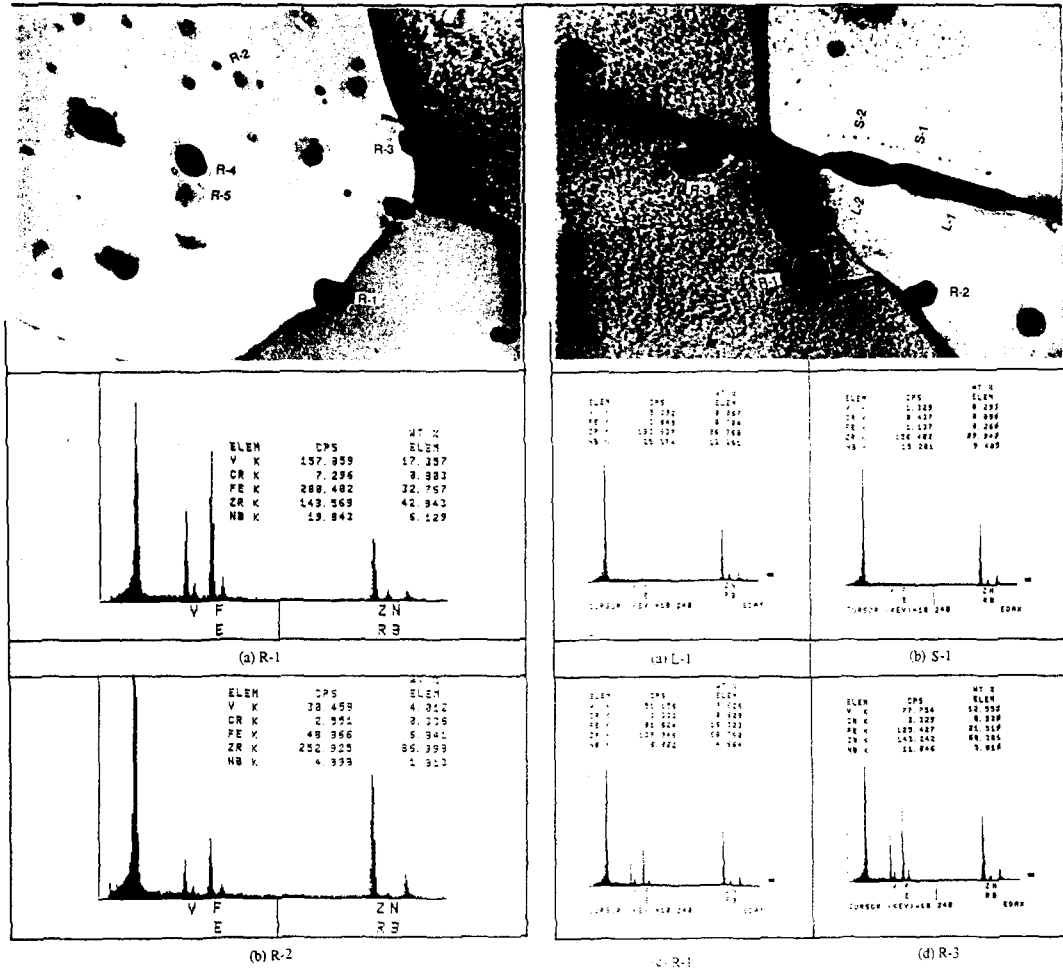
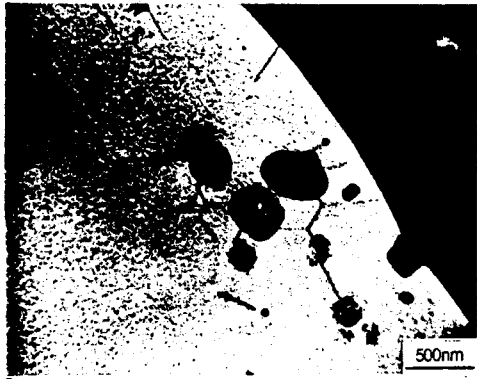


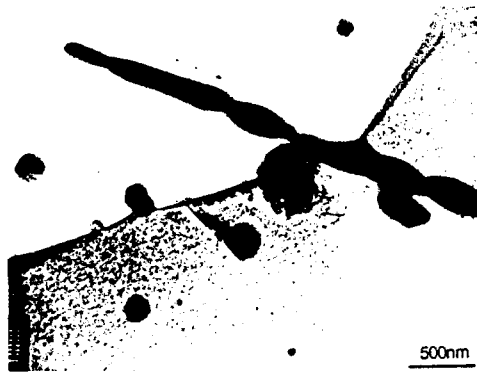
Fig.2 Distribution and chemical composition of precipitates in Zr-Nb-Fe-V alloys
 (A) Zr-0.5Nb-0.6Fe-0.3V (B) Zr-1.0Nb-0.6Fe-0.3V



(A) $Zr_{1.4}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr(PCA)$



(B) $Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$



(C) $Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$



(D) $Zr_{0.1}Nb_{0.2}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr$

Fig.1 Morphology and distribution of precipitates in new Zr-base alloys