

Zr 합금의 부식거동 및 석출물 특성에 미치는 Sn의 영향

연영명 · 정용환* · 위명용

충북대학교 재료공학과

*한국원자력연구소 핵연료피복관개발팀

Effect of Tin on Corrosion Behavior and Precipitate Characteristics of Zr-base Alloys

Young Myeong Yeon, Yong Hwan Jeong* and Myung Yong Wee

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

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

(1997년 6월 25일 받음, 1997년 7월 31일 최종수정본 받음)

초 록 Zr-Nb-Sn의 3원계 합금에서 Sn 함량 변화가 부식에 미치는 영향과 석출물 특성에 미치는 영향을 평가하여 신합금 개발을 위한 Sn의 최적 함유량을 도출하고자 Zr-0.4Nb-xSn(x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6)계의 4종 합금을 제조하여 여러 가지 특성시험을 실시하였다. 부식특성은 420°C steam(1500psi) 조건의 autoclave를 이용하여 시험하였으며 부식과정에서 발생하는 무게증가량을 측정하였고 산화막 특성은 X-ray를 이용하여 조사 하였다. 부식관점에서 Sn량이 적을수록 내식성은 증가하는 경향을 보였다. 즉, 0.4Sn합금에서 가장 낮은 무게증가량과 1.6Sn합금에서 가장 높은 무게 증가량을 보였다. 그러나 수소흡수성면에서는 Sn량이 많을수록 수소흡수율이 작아지는 경향을 보였다. 산화막내에서 tetra-ZrO₂량은 Sn량이 많을수록 적게 나타나는데, 이같은 결과로부터 Sn량이 많을수록 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로의 상변태가 가속되어 Sn이 많이 함유된 합금에서 부식 저항성은 저하된다고 사료된다. Sn량이 증가함에 따라 강도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. Sn량 변화에 따른 석출물의 특성을 조사한 결과, Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서는 Sn이 석출물 형성에 거의 영향을 미치지 않으며, 또한 석출물 크기도 내식성에 커다란 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

Abstract New zirconium alloys of Zr-0.4Nb-xSn(x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6) were manufactured into sheet by the qualified procedure; arc melting, beta-quenching, hot rolling, cold rolling, and annealing. Corrosion and mechanical properties with variation of Sn-content were investigated to find the optimal tin content for new Zr alloy. Corrosion test was carried out in autoclave under 420°C steam. Corrosion rate increased with increasing the Sn-content. The observation of oxide structure by using low angle diffraction method of X-ray showed that the amount of tetra-ZrO₂ in oxide decreased with increasing the Sn-content. It is considered that Sn has an effect accelerating the transition of oxide from tetra-ZrO₂ to mono-ZrO₂ which is porous and nonprotective oxide. Hydrogen pickup fraction decreased with increasing the Sn-content. Mechanical strength increased for the high Sn-containing alloy showing the solution hardening of Sn. The increase of Sn-content did not influence on the size of precipitate.

1. 서 론

지르코늄 합금은 다른 금속에 비해서 중성자 흡수 단면적이 적고, 방사선 조사 후에도 우수한 기계적 성질과 내식성을 유지하므로, 오래 전부터 원자력발전소의 핵연료 피복관 및 구조재로서 널리 이용되어 왔다. 1960년대 개발된 Zircaloy-4 합금은 그 동안 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 수 십년 동안 사용할 수 있었다. 그러나 현재 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 변화되고 있는 추세이다. 즉 핵연료의 방출 연소도를 증가시키기 위한 고연소도 운전, 열효율을 향상시키기 위한 냉각재온도 상승 운전, 발전효율을 증가시키기 위한 부하추종 운전, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 운전조건이 변함에 따라 피복관의 극심한 부식으로 기존의

Zircaloy-4 합금을 핵연료 피복관으로 계속해서 사용하는 것은 한계점에 도달했다고 할 수 있다.

신합금 개발을 위해 원전 선진국에서는 오래 전부터 많은 연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬 만한 고성능 핵연료 피복관을 개발하지는 못하고 있는 실정이다. 미국의 Westinghouse는 그 동안 서구권에서 사용해 오던 Zircaloy 합금과 러시아에서 사용해 오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 노의 성능 평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다^{1,2)}. 그러나 신합금을 원자로에 사용하기 위해서는 반드시 원자로내 특성평가가 수반되어야 하는데 아직까지 ZIRLO가 상용로에서 우수한 성능을 갖는지에 대해서는 입증되지 않았다. 독일의 KWU에서 개발한 duplex 피복관은 내면에는 기계적강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부층(약 140μm)에

는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb합금)을 사용하는 핵연료 피복관인데, 실험실 평가를 마친 후 현재 상용원자로에서 시험연소중이다^{3,4)}. 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 수 많은 신합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb를 약간 첨가한 Zr_{0.5}Sn_{0.1}Nb_{0.2}Fe_{0.1}Cr 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이 합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며^{5,6)}, 러시아에서는 오래동안 Zr-1.0Nb 합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 Sn과 Nb가 첨가된 Zr_{1.3}Sn_{1.0}Nb_{0.4}Fe 합금을 개발하여 현재 상용로에서 사용여부를 검토중에 있다⁷⁾.

Zr합금에서 Sn첨가가 부식에 미치는 영향을 조사한 바에 의하면, 일반적으로 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy계 합금에서는 PCA나 low-Sn Zircaloy-4에서 보는바와 같이 Sn량이 적을수록 내식성은 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Zr-Nb-Sn의 3원계 합금에서 Sn량 변화에 따른 내식성 평가는 조사된 바 없다. 핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr합금의 물리적 성질 및 화학적 성질은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 특히 고온/고압에서의 부식거동, 열처리에 따른 결정립 성장 및 기계적 성질은 석출물 특성에 따라 강하게 영향을 받는다. 그러므로 석출물에 관한 연구는 많은 관심의 대상이 되고 있기 때문에 Zr-Nb-Sn 3원계 합금에서 Sn량 변화에 따른 석출물 형성을 조사하여 Sn이 석출물 형성에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하고 생성된 석출물에 대하여 성분을 조사하여 석출물의 특성을 규명하고자 하였으며, 이 결과를 부식 특성과 비교 평가하고자 하였다.

본 연구의 최종 목표는 상용 Zircaloy-4보다 성능이 우수한 고연소도 핵연료 피복관 재료를 개발하는데 있어 합금 설계를 위한 기초자료를 구축하는데 있다. 이를 위해서 Zr-Nb-Sn의 3원계 합금에서 Sn량 변화가 부식에 미치는 영향과 석출물 특성을 조사하여 부식과의 관계를 체계적으로 조사하고자 하였으며, 동시에 기계적 성질에 미치는 영향을 평가하여 신합금 개발을 위한 Sn함량을 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 위해서 Zr-0.4Nb-xSn계 4종류의 합금을 제조하였으며 시편의 합금 조성은 표 1과 같다. Nb량은 Jeong의 연구⁸⁾에 의하면 Nb가 고용도이하로 첨가될 때 내식성이 증가한다는 결과에 따라 Nb량을 0.4wt%로 고정하였으며 Sn량은 0.4~1.6wt%로 변화하여 Nb가 첨가된

3원계 합금에서 Sn영향을 조사하고자 하였다.

시편은 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 250g의 button형태로 용해하였다. 용해되는 동안 합금 원소의 손실을 줄이기 위해 sponge Zr 중간에 합금원소를 첨가하여 용해하였으며 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포하는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 용해된 시편은 잉고트내의 합금조성을 균질화하기 위해서 1050℃에서 30분 가열후 수냉하였다. β열처리된 시편은 약 70%의 압연율로 열간압연을 하였고, 750℃에서 3시간 균질화 열처리를 실시하였으며 1차 30%, 2차 50%의 압연율로 냉간압연을 실시하였다. 압연후 냉간압연 조직의 재결정을 위해 1차, 2차 압연중간에 고진공 열처리로를 이용하여 610℃에서 3시간 중간 재결정 열처리를 실시하였으며 2차 압연후 발생된 응력을 이완시키고자 480℃에서 3시간 최종열처리를 실시하였다.

광학 현미경 조직관찰은 제조공정에 따른 모든 시편에 대해서 관찰되었으며, 실험시편은 HF 10%, HNO₃ 45%, 증류수 45%의 혼합용액에서 에칭시킨 후 편광현미경을 이용하여 200배로 조직을 관찰하였다. 부식특성을 평가하기 위하여 시편을 10×20×1.0 mm의 규격으로 절단하여 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 초음파 세척하였다. 부식 시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 HF 5%, HNO₃ 45%, 증류수 50%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 고온/고압용 static autoclave를 사용하여 ASTM G2-81에 의거 부식실험을 수행하였으며 시험조건은 420℃ steam(1500psi)상태였으며 무게증가는 5일을 주기로 무게증가량을 측정하였다. 부식시험한 시편에 대해 표면 및 단면관찰을 실시하였고, 균일산화막의 결정구조를 조사하기 위해서 small angle diffraction 방법을 이용하여 steam 상태에서 9일 동안 부식 시험된 시편에 대해 산화막의 결정구조를 분석하였다.

부식시험한 시편에 대해 수소분석을 실시하였는데, 수소 분석은 hot extraction방법에 의해 금속내의 수소를 추출한 후 LECO사의 수소분석기를 이용하여 분석하였다. 수소흡수율은 부식과정에서 흡수된 수소량과 이론적으로 발생한 수소의 비로서 나타냈는데 다음과 같은 방법에 의해 수소흡수율과 계산하였다. Zr합금이 고온의 물 분위기에서 부식이 일어나는 과정은 다음과 같이 표현할 수 있다. Zr+2H₂O=ZrO+2H₂. 이 반응식에서 알 수 있듯이 Zr원자 하나가 2개의 물분자와 반응하면 하나의 산화물과 2개의 수소분자가 생성된다. 이때 생성되는 수소의 일부는 Zr matrix내로 흡수되고 나머지는 부식용액속으로 방출된다. 총 발생하는

Table 1. Chemical composition of various Zr-based alloys

Alloy type	Mark	Sn-content	Nominal composition(wt%)			
			Nb(wt%)	Sn(wt%)	O(wt%)	Zr
Zr-0.4Nb-xSn	a	0.4Sn	0.4	0.4	0.06	bal.
	b	0.8Sn	0.4	0.8	0.06	bal.
	c	1.2Sn	0.4	1.2	0.06	bal.
	d	1.6Sn	0.4	1.6	0.06	bal.

수소중에서 matrix내로 흡수되는 수소의 분율을 수소 흡수율(hydrogen pickup fraction)로 나타낸다. 따라서 무게 증가량을 측정하면 총 산화물 생성량을 알 수 있으며 이때 발생하는 총 수소량을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 이들 수소량과 실제 금속내에 흡수된 수소량(hydrogen uptake)을 분석한 값과의 관계에서 수소흡수율을 계산할 수 있다.

4종 합금의 상변태온도를 측정하기 위해서 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 분석을 실시하였으며 석출물 특성을 조사하기 위하여 TEM 관찰을 실시하였다. TEM 관찰용 시편은 610°C에서 1시간 열처리 하였으며, 열처리된 시편은 100 μm 까지 기계적으로 조연마하고 90 μm 까지는 화학적으로 연마한 후 methanol(15%)과 perchloric acid(85%)를 첨가한 혼합 용액을 사용하여 -35°C의 온도에서 12 V의 전압을 걸어서 전해연마를 실시하여 박판시편을 준비하였다. 석출물 성분은 TEM에 부착

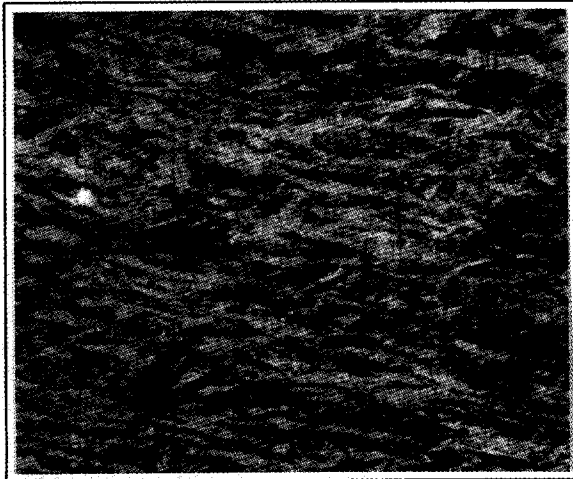
된 EDX를 이용하여 분석하였다. 석출물의 평균 크기 측정을 위하여 수십장의 TEM 사진을 갖고 Image analyzer를 이용하여 한 종류의 시편에 대해 약 300개 정도의 석출물을 가지고 크기를 측정함으로써 통계적인 오차를 최소화하고자 하였다.

기계적 특성시험을 위하여 Zr 판재를 ASTM E8 규격에 따라 시편을 가공한 후 상온에서 인장시험을 수행하였다.

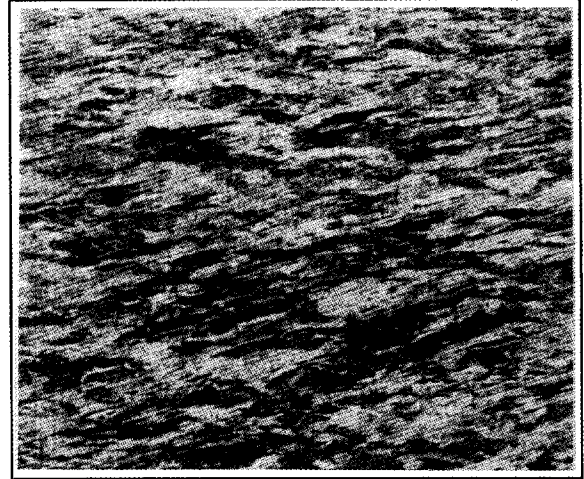
3. 결과 및 고찰

미세조직 관찰 및 상변태 특성

그림 1은 열간압연후 미세조직을 관찰한 것으로 합금에 따라 약간의 차이를 보이지만 일반적으로 압연방향으로 결정립이 변형된 것을 알 수 있다. Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서는 Sn량이 증가함에 따라서 고온의 열간압연과정에서 재결정 핵이 많이 생성된 것을 관찰할 수 있는데 이는 Sn이 증가함에 따라 조직의 재결정화를 촉진하는 것으로 사료된



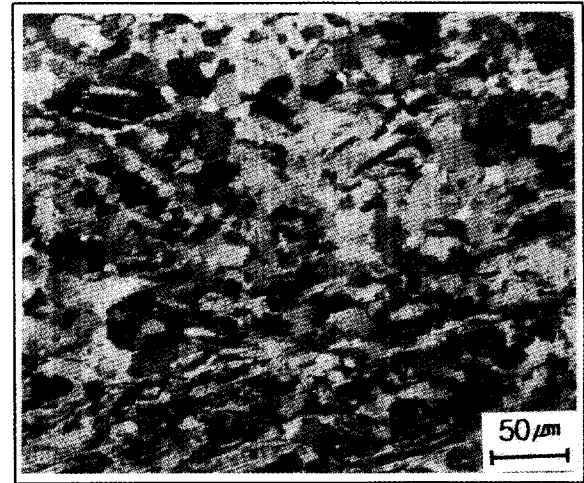
(a) Zr-0.4Nb-0.4Sn



(b) Zr-0.4Nb-0.8Sn

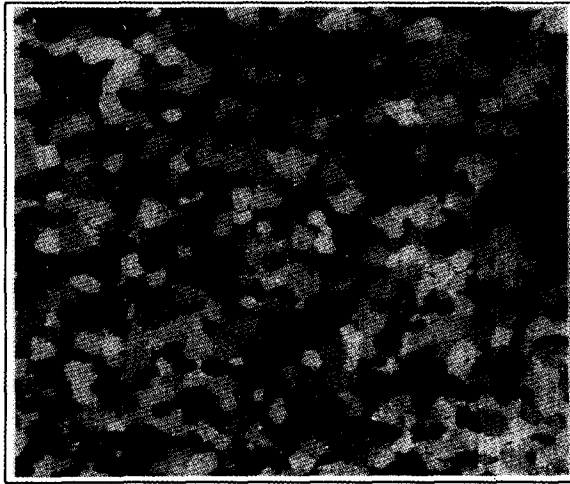


(c) Zr-0.4Nb-1.2Sn

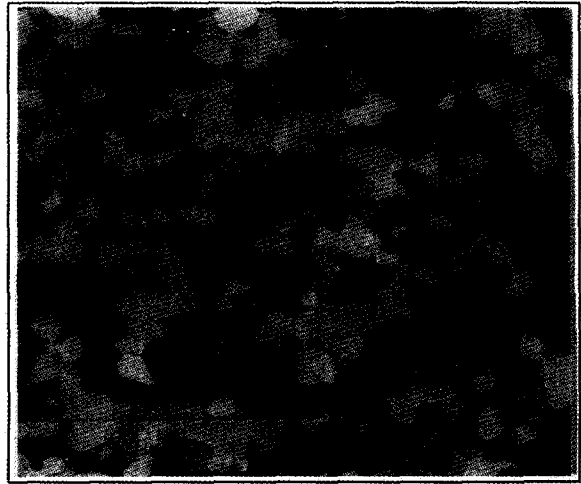


(d) Zr-0.4Nb-1.6Sn

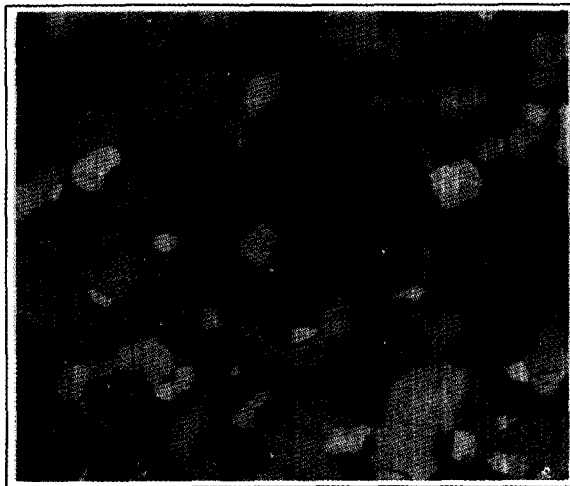
Fig. 1. Microstructure of Zr-0.4Nb-xSn alloys after hot-rolling



(a) Zr-0.4Nb-0.4Sn



(b) Zr-0.4Nb-0.8Sn



(c) Zr-0.4Nb-1.2Sn



(d) Zr-0.4Nb-1.6Sn

Fig. 2. Microstructure of Zr-0.4Nb-xSn alloys after intermediate annealing at 750°C for 3hr

다. 그림 2는 열간압연후 750°C에서 3시간 균질화 열처리 한 조직으로 모든 조직이 등축정으로 재결정되었음을 알 수 있다. Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서는 Sn량이 증가함에 따라 재결정 및 결정립 성장이 매우 빠르게 일어나는데, 이러한 현상은 Zr-0.4Nb-xSn계 합금의 경우 α -Zr에서의 Sn 고용도가 매우 높아 Sn량이 증가함에 따라서 기지금속내에 많은 양의 Sn이 고용되게 되고 이들이 재결정화를 촉진시키기 때문이라 사료된다.

Zr 합금의 열처리온도를 결정하고 미세조직 변화가 기계적 특성 및 부식특성에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 합금들의 상변태 온도를 결정하는 것이 매우 중요하다. 그림 3은 Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서 가열 및 냉각에 따른 상변태 온도를 DSC로 측정된 결과이다. Sn 함량이 많이 첨가되면 될수록 Zr-Nb-Sn 3원계 합금에서의 상변태 온도는 점차적으로 높아지는 것을 볼 수 있다. Zr-Sn의 2원계 합금에서 Sn은 α 안정화 원소로 작용하기 때문에 Sn증

가에 따라 상변태 온도는 매우 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 Nb가 첨가된 3원계 합금에서도 Sn은 α 안정화 원소로 작용하고 있는 것이 확인되었으나 그 효과는 매우 작은 것으로 관찰되었다. 그림 4는 본 시편에서 Sn과 Nb 첨가에 따라 β -Zr 이나 β -Nb의 제 2상이 생성되는가를 확인하기 위하여 X-ray로 시편의 결정구조를 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 peak는 순수 Zr에서 관찰되는 peak와 동일한 것으로서 Sn과 Nb 첨가에 따라 제 2상이 생성되지 않음을 확인하였다.

부식특성에 미치는 Sn의 영향

Zr-Nb-xSn의 3원계 합금에서 Sn함량 변화가 부식특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위해 420°C, steam 상태에서 부식시험을 수행하였다. 그림 5는 Zr-0.4Nb-xSn계 합금에 대해 부식시험한 결과로써 부식초기에는 합금간의 부식차가 적게 나타나지만 시간이 경과함에 따라 합금간의 부식차가 상당히 커짐을 알 수 있다. 일반적인

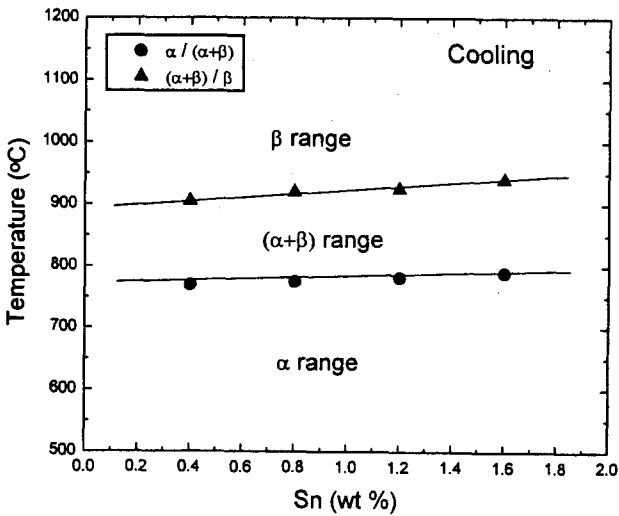
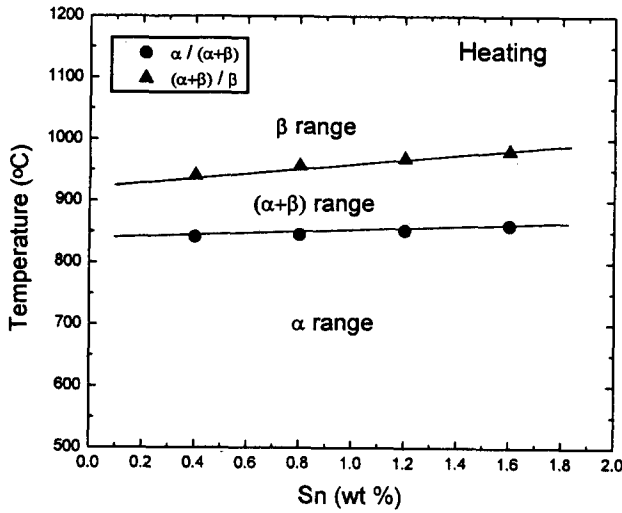


Fig. 3. Effect of Sn on the phase transformation temperature of Zr-0.4Nb-xSn alloys

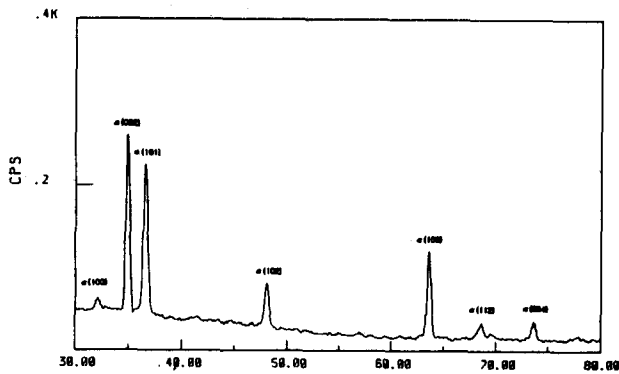


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Zr-0.4Nb-1.6Sn alloy

로 Zr합금의 부식거동은 초기에는 cubic rate에 따라 부식 속도가 증가하다가 어느 시점 이후부터는 천이 현상이 일어나서 linear rate에 따라 부식속도가 증가하게 된다. 이런 부식속도의 천이와 관련하여 0.4Sn의 경우에는 아직 천이가 일어나지 않았으며 0.8Sn과 1.2Sn은 속도천이가 일어나서 직선적인 증가를 보이기 시작하며 1.6Sn의 경우는 짧은 시간내에 속도천이가 발생하여 급격한 무게증가를 나타

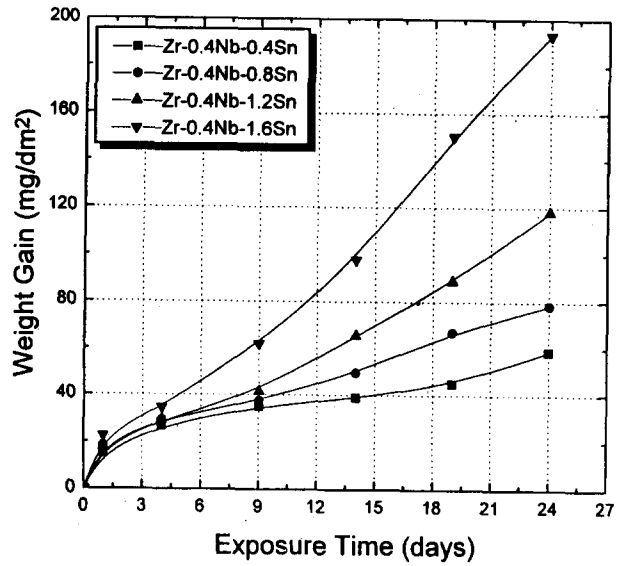


Fig. 5. Corrosion of Zr-0.4Nb-xSn alloys in steam at 420°C

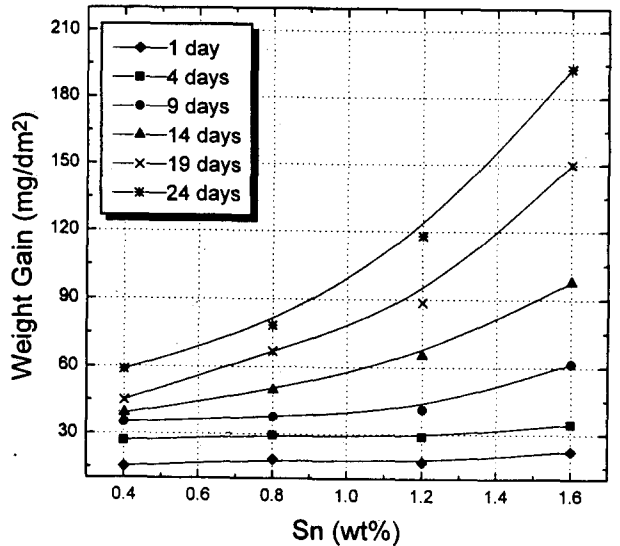


Fig. 6 Sn effect on corrosion of Zr-0.4Nb-xSn alloys in steam at 420°C

낸다. 이것을 그림 6에 Sn 함량에 따른 무게증가량으로 나타낸 결과 시간이 경과하고 Sn함량이 증가함에 따라서 합금간에 높은 무게증가량의 차이를 나타내고 있으며 0.4Sn 합금이 가장 좋은 내식성을 보이는 반면 Sn 함량이 가장 높은 1.6Sn 합금의 경우 가장 나쁜 내식성을 보였다. 즉, Sn량이 증가함에 따라 내식성은 나빠지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 Zr-0.4Nb-xSn계의 합금에서는 Sn이 0.8wt% 이하에서 내식성이 매우 우수하므로 합금설계시 이러한 요소가 고려되어야 할 것으로 사료된다.

보통 Zr합금에서 산화과정 동안에 생성되는 산화막은 계면부위에서는 높은 압축응력이 걸리고 산화막 외부로 갈수록 압축압력은 점점 인장응력으로 바뀐다. 따라서 계면에서 생성되는 초기 산화막은 많은 양의 tetra-ZrO₂를 함유하는데, 이는 준안정상이고 매우 보호적인 성질을 갖고 있기 때문에 부식에 매우 높은 저항성을 갖고 있는 것으로 알려져

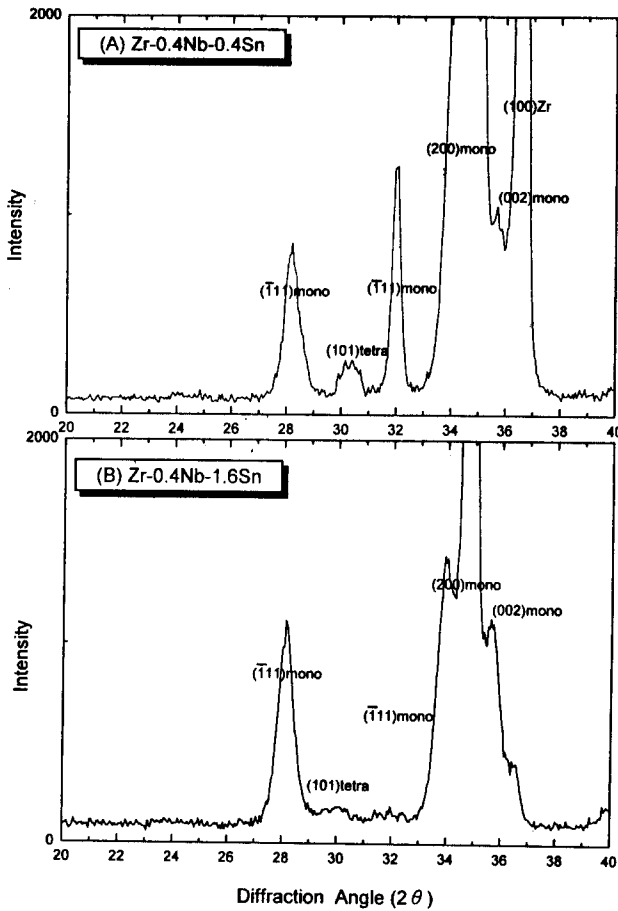


Fig. 7. Diffraction pattern in Zr-0.4Nb-xSn alloys corroded at 420°C for 9days.

있다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 보호적인 성질을 가진 tetra-ZrO₂가 pore나 crack을 함유한 다공성의 비보호적인 성질을 갖는 mono-ZrO₂로 상변화가 일어나면서 부식 가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 그림 7은 Sn함량에 따라 내식성이 변하는 원인을 조사하기 위해 420°C에서 9일동안 부식시험한 시편에 대해 표면 산화막의 결정구조를 X-ray로 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 내식성이 우수한 0.4Sn 합금의 경우 30.4° 부근에서 (101)tetra-ZrO₂ peak가 관찰된 반면 내식성이 나쁜 1.6Sn 합금의 경우 (101)tetra-ZrO₂ peak가 관찰되지 않았다. tetra-ZrO₂는 부식초기에 금속과 산화막 계면의 고압(3Gpa 이상)조건에서 생성되며 산화에 대해 매우 보호적인 성질을 갖는다. 이런 tetra-ZrO₂는 시간이 경과함에 따라 비보호적 성질의 mono-ZrO₂로 상변화 한다. Sn량이 많을수록 tetra-ZrO₂ 산화막이 검출되지 않는 결과로부터 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금에서 Sn량이 일정량 이상 첨가되면 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로의 상변화를 촉진시켜 부식가속으로 인해 내식성을 저하시킨다고 사료된다. 또한 mono-ZrO₂의 집합조직도 Sn량에 따라 변하는데 내식성이 우수한 0.4Sn 합금의 경우 32° 부근에서 (-111)mono-ZrO₂가 관찰된 반면 높은 무게 증가량을 보인 1.6Sn 합금의 경우에는 (-111)mono-ZrO₂가 관찰되지 않았다. 이

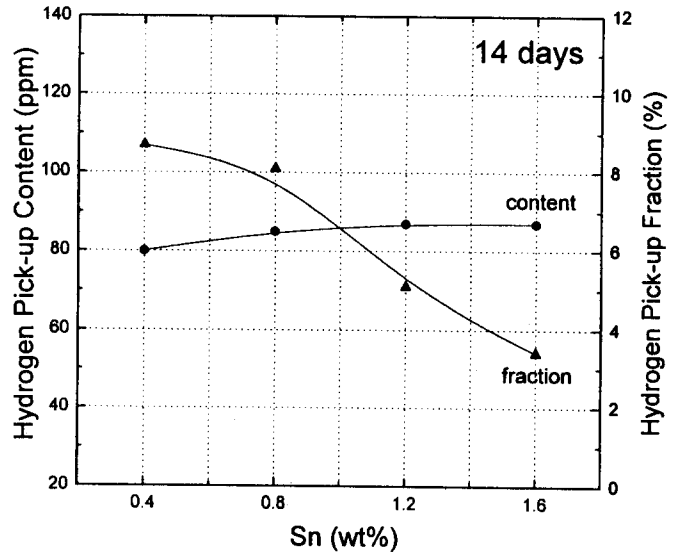


Fig. 8. Hydrogen pick-up content of Zr-0.4Nb-xSn alloys with increasing Sn content

런 결과는 산화막이 두꺼워짐에 따라 (-111)mono-ZrO₂의 집합조직에 변화가 생기는 것을 의미하는 것이며, 산화막이 무질서하게 성장하는 것이 아니라 어느 특정면을 따라 성장하기 때문에 특정 texture를 갖음으로써 내식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

수소흡수성 분석

Zr 합금과 물(H₂O)이 반응하면 ZrO₂와 H₂가 발생한다. 산소와 수소는 산화막 표면에서 금속내로 확산하며 산화막/금속 계면에서 발생하는 전자와 산소공공은 금속에서 산화막 표면 방향으로 확산한다. 산화과정에서 발생하는 수소는 대부분이 산화막 표면에서 방출되며 일부분이 산화막을 통해서 금속내로 들어오게 된다. 금속내로 들어온 수소들은 Zr합금내의 수소 고용도 이상이 될 때 수소화물로 형성된다. 이렇게 형성된 수소화물은 Zr합금의 연성을 저하시키며 부식에도 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 그림 8은 420°C, steam 상태에서 14일 동안 부식시험한 시편에 대해 수소흡수성 및 수소흡수율을 나타낸 것이다. 수소흡수량은 금속내에 들어있는 총 수소량을 나타낸 것이고 수소흡수율은 산화반응에서 생성된 총수소량과 금속내로 들어온 수소량의 비를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Sn함량이 증가함에 따라 수소흡수량에는 커다란 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 수소흡수율에 있어서는 전반적으로 10% 이하의 낮은 수치를 나타내고 있지만 내식성이 좋은 0.4Sn합금이 가장 높은 수치를 나타냈고, 내식성이 가장 나쁜 1.6Sn합금이 가장 적은 수치를 나타내고 있는 것으로 볼 때 Sn함량이 많이 첨가된 합금일수록 수소흡수성면에서 우수함을 알 수 있다.

Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서의 석출물 특성

Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금에서 나타나는 석출물 특성을 조사하고자 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

그림 9는 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금에서 Sn함량의 변화에 따른 석출물의 미세조직 사진으로 대부분의 석출물이

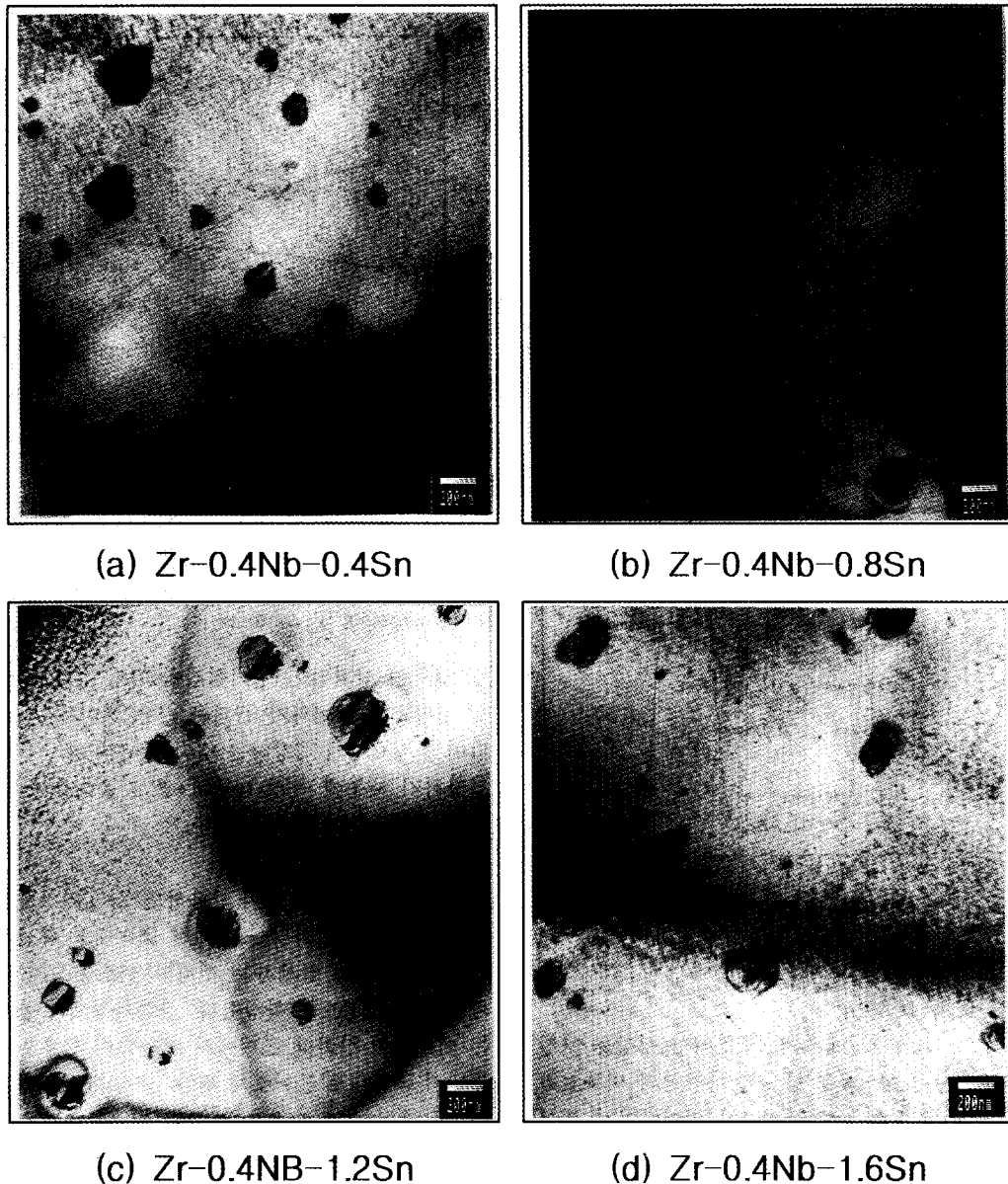


Fig. 9. TEM micrograph of precipitate in Zr-0.4Nb-xSn alloys (a) Zr-0.4Nb-0.2Sn (b) Zr-0.4Nb-0.8Sn (c) Zr-0.4Nb-1.2Sn (d) Zr-0.4Nb-1.6Sn

결정립내에 분포하고 있으며, 형태는 대부분이 둥근 형상을 하고있는 석출물임을 알 수 있다. 석출물의 크기와 분포에 있어서 Sn량이 변화여도 차이가 없음을 알 수 있다. 그림 10은 Sn량이 가장 많이 첨가된 Zr-0.4Nb-1.6Sn합금에서 나타나는 석출물에 대해 성분분석 결과로써 Zr-Nb-Fe 조성을 갖는 석출물임을 관찰하였다. 이 합금에서 Sn을 함유하는 석출물이 관찰되지 않았는데 이는 Sn의 경우 Zr 내에서의 고용도가 2wt% 정도로 매우 높기 때문에 대부분이 Zr내에 고용되어 석출물을 형성하는데 기여하지 못하기 때문이라 사료된다. 또한 본 연구를 위해 설계된 합금에서는 Fe가 첨가되지 않았음에도 불구하고 Fe를 함유하는 석출물이 형성 되었는데 이는 합금용해시 사용된 sponge Zr내에 Fe가 이미 약 257ppm 정도 첨가되어 있었고, Chaquet의 연구결과¹⁰⁾에 의하면 Zr 내에서의 Fe 고용도가 100 ppm 이하로 낮기 때문에 고용되지 않은 대부분의 Fe가 석

출물 형성에 기여하였음을 알 수 있다.

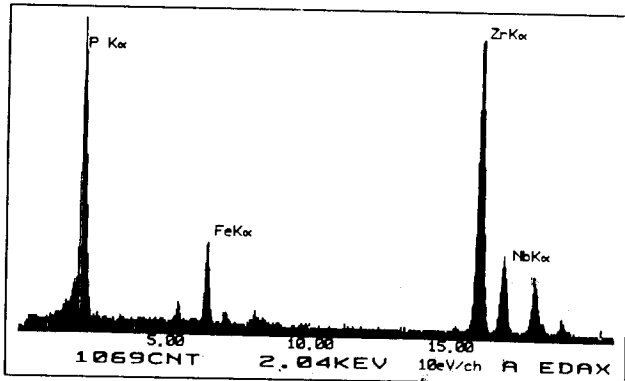
일반적으로 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기와 내식성과는 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 즉 BWR (Boiling Water Reactor) 분위기에서는 석출물이 작은 것이 유리하지만 PWR(Pressurized Water Reactor) 분위기에서는 석출물이 너무 적어도 내식성은 감소하고 어느 크기 이상이 되어야 내식성은 증가하는 것으로 알려져 있다. 그림 11는 Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서 나타나는 석출물의 평균크기와 무게 증가량의 관계를 나타낸 것으로 이 합금에서는 석출물 평균크기가 거의 같음에도 불구하고 무게증가량에 많은 변화를 보이는 것으로 나타 내었다. 즉 이 합금계에서는 석출물 크기가 부식성에 커다란 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

기계적 성질에 미치는 Sn의 영향

그림 12는 Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서 Sn함량을 변화



(a)



(b)

Fig. 10. Typical precipitate of Zr-0.4Nb-1.6Sn alloy (a) TEM micrograph (b) EDX analysis

시켰을 경우에 강도의 변화를 나타낸 것이다. Sn함량이 증가함에 따라 인장강도, 항복강도가 점차적으로 증가하는 경향을 나타내는데 이는 Zr 내에서 Sn의 고용도가 높기 때문에 고용강화에 기인된 효과로 생각된다. 또한 연신율은 Sn함량이 증가함에 따라서 미소한 폭으로 감소하고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

Zr-0.4Nb-xSn계 4종 합금을 제조하여 부식특성, 석출물 특성 및 기계적 특성시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서 Sn은 조직의 재결정화를 촉진시켜 결정립을 성장시키는 역할을 하며, Sn량이 증가할수록 상변태 온도는 약간씩 증가한다.
- 2) Zr-0.4Nb-xSn계에서 Sn량이 증가함에 따라 내식성이 증가하는데 이는 Sn이 부식 과정에서 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로의 상변화를 촉진시키기 때문이라 사료된다.
- 3) 석출물 분석 결과 Zr-0.4Nb-xSn계에서는 Zr-Nb-Fe의 석출물이 형성되는데 석출물 크기와 부식과는 관계가 없는 것으로 나타났다.

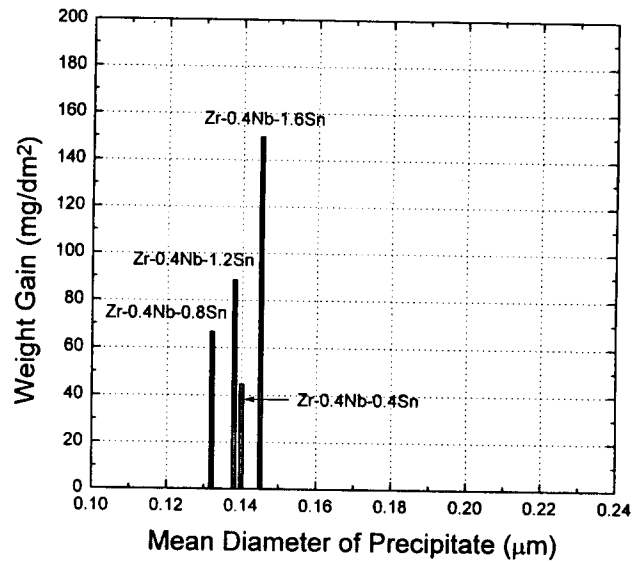


Fig. 11. Mean diameter precipitate vs. weight gain in Zr-0.4Nb-xSn alloys

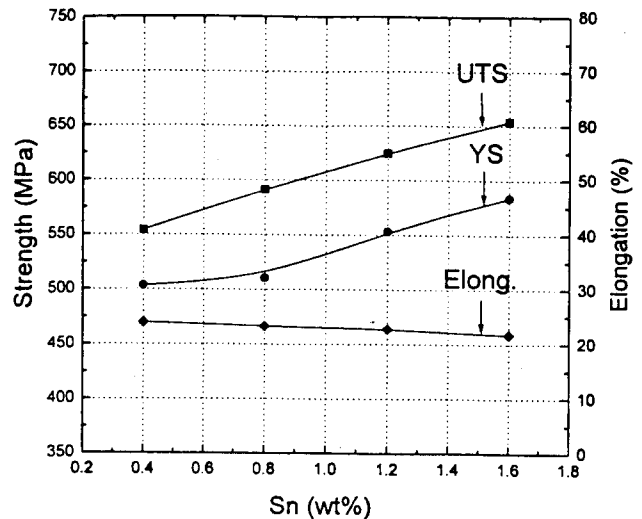


Fig. 12. Mechanical properties of Zr-0.4Nb-xSn alloys with increasing Sn content

4) Zr-Nb-Sn 3원계 합금에서 Sn 함량이 증가함에 따라 인장강도와 항복강도는 증가 하였으며 연신율은 감소하는 경향을 나타내었다.

5) 합금설계 관점에서 내식성과 기계적 성질을 모두 고려할 때 Zr-0.4Nb-(≥0.8wt%)Sn계의 합금을 설계하는 것이 바람직할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. G.R.Kilp, D.R.Thornburg and R.J.Comstock : IAEA Technical Committee Meeting on "Fundamental Aspects of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Portland, Oregon, Sep., (1989) 11~15
2. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts

- : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1023**, (1989) 227
3. F.Garzarolli, F.Schlemmer, E.Steinberg, H.G. Weidinger : Ninth International Symposium on Zirconium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. (1990) 5~8
 4. H.P.Fuchs, F.Garzarolli, H.G.Weidinger, R.P. Bodmer and G.Meier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. (1991) 21~24
 5. T.Isobe and Y.Matsuo : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe Japan, Nov. (1990) 5~8
 6. M.Harada, M.Kimpara and K.Abe : Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP **1132**, (1991) 368~391
 7. R.G.Reschetnikov and A.V.Nikulina : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe Japan, Nov. (1990)
 8. 정용환, 김창호 : 대한금속학회지, 제33권, 제5호, (1995) 688
 9. AM.Garde, "Enhancement of Aqueous Corrosion of Zircaloy-4 due to Hydride Precipitation at the Metal-Oxide Interface," ASTM STP **1132**, (1984) 566~592
 10. D.Charquet, R.Hahn, E.Ortlieb, J.p.Gros and J.F. Wadier : ASTM STP **1023**, (1988) 405
 11. F.Garzarolli, R.Schumann and E.Steinberg : ASTM STP **1245**, (1994) 709