

Zr-Nb계 합금의 석출물 특성과 산화 특성에 미치는 마지막 열처리 온도의 영향

윤영균 · 정용환 · 박상윤 · 위명용*

한국원자력연구소 지르코늄합금핵연료피복관개발팀
*충북대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Final Annealing Temperature on Precipitate and Oxidation of Zr-Nb Alloys

Young Gyoon Yoon, Yong Hwan Jeong, Sang Yoon Park, and Myeong Yong Wey*

Advanced Zr-Alloy Development, KAERI, TaeJön 305-353

*Department of Material Engineering, ChungBuk University, CheongJu 361-240

(2001년 2월 20일 받음, 2001년 7월 12일 최종수정본 받음)

초 록 Nb 첨가 Zr 합금인 Zr-1Nb 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 석출물 및 산화 특성에 미치는 마지막 열처리 온도의 영향을 알아보기 위하여 최종 열처리 온도를 450°C에서 800°C까지 변화시켜 미세조직 및 산화 특성을 조사하였다. 부식 시험은 400°C, 수증기 분위기에서 270 일 동안 실시하였으며 X-선 회절법을 이용하여 산화막 결정 구조를 분석하였다. 마지막 열처리 온도가 600°C 이상일 때 두 합금 모두 β -Zr이 관찰되었으며 모두 재결정 이후 마지막 열처리 온도가 상승할수록 석출물의 면적 분율이 증가하는 경향을 나타내었다. 모든 열처리 온도 구간에서 Zr-1Nb 합금의 부식 저항성이 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에 비해 우수하였으며 두 합금 모두 재결정 이후 부식 저항성이 급격히 나빠졌다. 이는 600°C 이후 형성된 β -Zr의 영향으로 밝혀졌다.

Abstract Effects of final annealing temperature on the precipitate and oxidation were investigated for the Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys. The microstructure and oxidation of both alloys were evaluated for the optimization of final annealing process of these alloys in the annealing temperature regime of 450 to 800°C. The corrosion test was performed under steam at 400°C for 270 days in a static autoclave. The oxide formed was identified by low angle X-ray diffraction method. The β -Zr was observed at annealing temperature above 600°C. Above 600°C, the precipitate area volume fraction of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys appeared to be increased with increasing the final annealing temperature. The corrosion resistance of Zr-1Nb was higher than that of Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloy. The corrosion rate of both alloys were accelerated due to the formation and growth of β -Zr with increasing the annealing temperature.

Key words : oxidation, final annealing, microstructure, fuel cladding, Zr alloy.

1. 서 론

Zr 합금은 고온에서의 내부식성, 기계적 강도, creep 저항성 및 열 전도성 등이 우수하고, 중성자 흡수성이 적기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 및 구조재로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 1960년대에 미국에서는 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 개발되어 서구권의 경수로에, 러시아에서는 Zr-1Nb 합금이 개발되어 동구권의 원자로에서 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다. 그러나, 핵연료의 연소 조건인 고 연소도, 고 pH 및 장 주기 운전으로 발전하고 있는 현 상황에서 Zircaloy 합금은 더 이상 피복관 재료로 사용하기에는 한계가 있다. 그러므로, 원전 선진국을 중심으로 Zircaloy 보다 성능이 우수한 신 합금을 개발하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex 피복관은 피복관 내면에는 기존의 Zircaloy-4 합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금을 사용한 것으로 현재 상용 원자

로에서 시험 연소 중이다.²⁾ 일본에서는 Sn을 줄이고 Nb를 약간 첨가한 VAZ (Zr-0.5Sn-0.1Nb-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 개발 가능성이 있는 것으로 평가되어 이 합금에 대하여 연구가 진행 중이다.³⁾ 미국의 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe), 프랑스의 M5 (Zr-1Nb-0.12O) 등과 같은 신 합금들이 개발되어 현재 노·내외 시험 중에 있다.⁴⁻⁶⁾ 1970년대 초부터 미국의 Westinghouse사에 의해 개발되어온 ZIRLO 합금은 응력 이완 조건인 480°C에서 마지막 열처리를 수행하고 있으며, 585~616°C의 온도범위에서 aging 처리를 함으로써 기존의 Zircaloy-4 합금의 석출물에 비해, 상당히 미세한 석출물을 분포시켜 내식성을 향상시킨 것으로 알려져 있다.^{4,5)} M5 합금은 프랑스 Framatome사에 의해 1980년대부터 개발되어온 합금으로 Zircaloy-4 합금에 비해 상당히 높은, 완전 재결정 조건인 580°C에서 마지막 열처리를 수행하고 있으며, Zircaloy-4 합금에 비해 부식 저항성이 월등히 우수한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ Mardon⁶⁾ 등은 중간 열처리와 마지막 열처리 온도

를 600°C 이하에서 수행한 결과 미세한 β -Nb이 균일하게 분포하였으며, 이 경우 부식 저항성은 매우 우수하나 creep 저항성은 감소한다고 보고하고 있다. Sabol 등의 다른 연구²⁾에서는 Zr-1Nb 합금과 ZIRLO 합금을 316°C에서 444°C 범위의 온도에서 부식 시험을 수행한 결과 표준 Zircaloy-4보다 천이 후 부식 속도가 낮다고 보고하였다. Zircaloy-4의 경우 마지막 열처리 온도가 올라갈수록 부식 저항성은 향상되나, 고응력 하에서 creep 저항성은 저하되는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 여러 연구에서 볼 수 있는 바와 같이 Nb 함유 합금 특히, Zr-1Nb 합금과 Zr-Nb-Sn 계 합금이 현재 Zircaloy 합금을 대체할 수 있는 가능성을 보이는 합금으로 대두되고 있다. 그러나 표준 Zircaloy-4에 대해서는 현재까지 이미 많은 연구 결과가 발표되었지만 Nb이 첨가된 Zr-1Nb 및 Zr-Nb-Sn계 합금에 대해서는 체계적으로 정리가 되어 있지 않은 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 Nb 첨가 Zr 합금인 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금과 Zr-1Nb 합금에서 마지막 열처리 온도가 부식 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

Nb 첨가 Zr 합금은 미세조직 및 상 변화에 따라 부식 특성에 많은 차이가 있는데, Zr 합금의 미세구조 및 상 변화 거동은 열처리 과정에 의하여 많은 차이를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 Table 1에 제시한 2종의 합금에 대하여 마지막 열처리 온도에 따른 미세조직 변화와 이에 따른 부식 특성과의 상관 관계를 고찰하고자 하였다. 본 연구에 사용된 2종의 합금은 VAR (vacuum arc remelting) 방법을 이용하여 400g의 button 형태로 용해한 다음, 합금 조성을 균질화 하기 위해서 β 영역의 온도인 1020°C에서 30분 동안 용체화 처리를 하고 수냉하였다. β 열처리된 시편은 590°C에서 30분 정도 유지한 후에 60%의 압하율로 열간 압연하였다. 열간 압연 후 고진공 열처리로 590°C에서 3시간동안 열처리를 실시하였으며, 70ton의 압연기를 사용하여 압하율 30%로 1차 냉간 가공, 압하율 40%로 2차 냉간 가공을 수행하였다. 1, 2차 냉간 가공 후 고진공 열처리로를 이용하여 590°C에서 3시간동안 재결정 열처리를 수행하였다. 마지막 냉간 가공은 압하율 57%로 수행하였으며, 시편에 발생된 잔류 응력을 제거하고, 마지막 열처리 효과를 보기 위하여 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 각각 3시간동안 최종 열처리를 수행하였다. 마지막 열처리 온도에 따른 기지조직의 변화와 석출물에 대한 거동을 살펴보기 위하여 투과 전자 현미경 관찰을 실시하였으며, TEM 관찰용 시편은 약 70 μ m까지 기계적으로 연마한 후 과염소산 (perchloric acid) 10%와 ethanol 90%를 혼합한 용액을 사용하여 -35°C, 인가전압 20V 하에서 전해연마 (jet-thinning)하여 시편을 준비한 후 JEOL사의 200kV 용량의 TEM 장비를 이용하여 관찰하였다. 또한 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 석출물의 화학 성분을 분석하였다. 석출물의 면적 분율, 평균 크기 및 결정립은 TEM 사진으로부터 image analyzer를 이용하여 분석하였

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

Nominal Composition(wt%)		Analyzed Composition(wt%)	
Zr-1Nb		Zr-1.01Nb	
Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe		Zr-1.0Nb-0.98Sn-0.3Fe	

으며, 오차를 최소화하기 위하여 수십 장의 TEM 사진에 대해 실시하였다. 산화막 결정 구조의 분석은 pre-transition 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 25mg/dm²인 시편에 대해 박막 측정용 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 실시하였다. X-ray 회절 시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-K α 선을 이용하였으며 입사각을 5°로 하고 scan rate를 2°/min로 하였으며, low angle diffraction 방법으로 20°~40°까지 변화시켜 Zr 합금의 산화층을 분석하여 tetra-ZrO₂와 mono-ZrO₂ 상을 관찰하였다. 또한, 각각의 상에 대한 분율을 구하였다. 부식 시험용 시편은 최종 열처리한 판재 시편을 10×20×1mm의 크기로 절단하여 SiC 연마지로 표면을 연마한 후 아세톤과 알콜 세척을 실시하였다. 그리고 부식 시편의 표면 조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 HF(5%) + HNO₃(45%) + H₂O(50%)의 혼합 용액을 만들어 표면을 pickling 하였다. 부식 시험은 ASTM G2-81¹¹⁾의 절차에 의거 static autoclave를 사용하여 400°C, 1500psi 수증기 상태에서 270일간 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nb 첨가 Zr 합금의 미세조직 및 석출물 특성

Fig. 1은 Zr-1Nb 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금을 각각 450, 600, 800°C에서 3시간동안 마지막 열처리한 후의 광학 현미경 조직 사진이다. 두 합금 모두 450°C에서 마지막 열처리한 경우 가공 조직을 나타내고 있으며, 600°C에서는 두 합금 모두 완전 재결정 조직을 나타내었다. 또한 800°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금 모두 다량의 제 2상이 형성된 것으로 보여진다. 완전 재결정 조건인 600°C에서 마지막 열처리한 경우 Zr-1Nb 합금 및 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 평균 결정립 크기는 각각 3.5, 2.7 μ m로서 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 결정립이 Zr-1Nb 합금의 결정립보다 좀 더 미세하였다. Wadekar⁷⁾은 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe에 포함되어 있는 Sn은 재결정을 지연시키며 결함의 밀도를 증가시켜 재결정시 결정립을 미세화 시킨다고 보고하였다. 따라서 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에 포함된 Sn의 영향으로 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe형 합금의 결정립이 Zr-1Nb 합금의 결정립보다 더 미세한 것으로 사료된다.

Fig. 2는 Zr-1Nb 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 마지막 열처리 온도에 따른 투과 전자 현미경 조직 사진이다. 450°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금 모두 가공 조직을 보여주고 있으나, Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금이 Zr-1Nb 합금에 비해 더 높은 전위 밀도를 나타내었다. 500°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금 모두 가공 조직과 재결정 조직이 혼재되어 있었으며, Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금

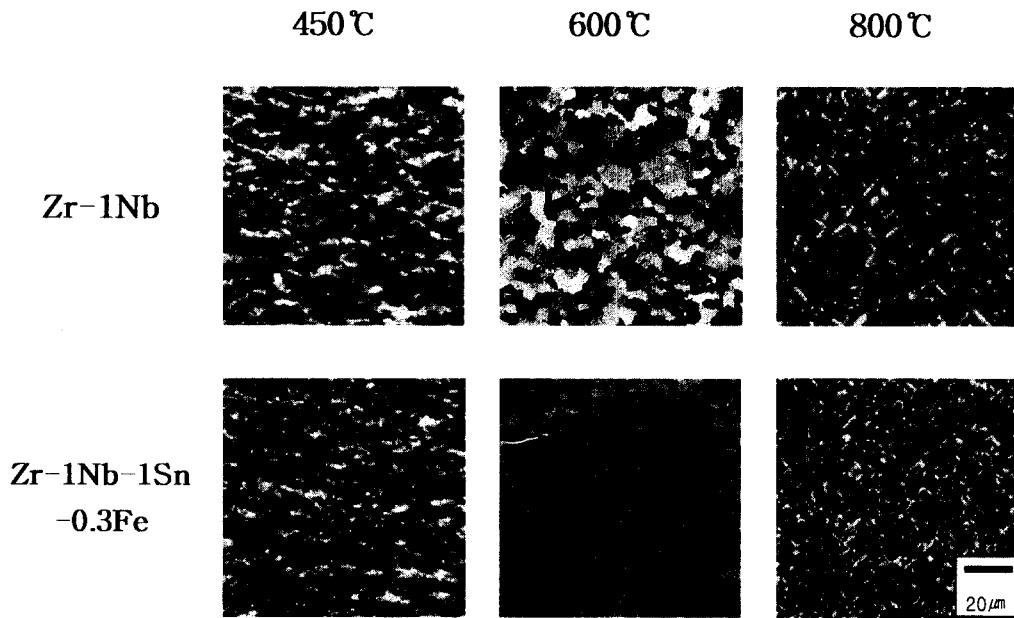


Fig. 1. Optical microstructures of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys after final annealing at 450°C, 600°C, and 800°C for 3hr.

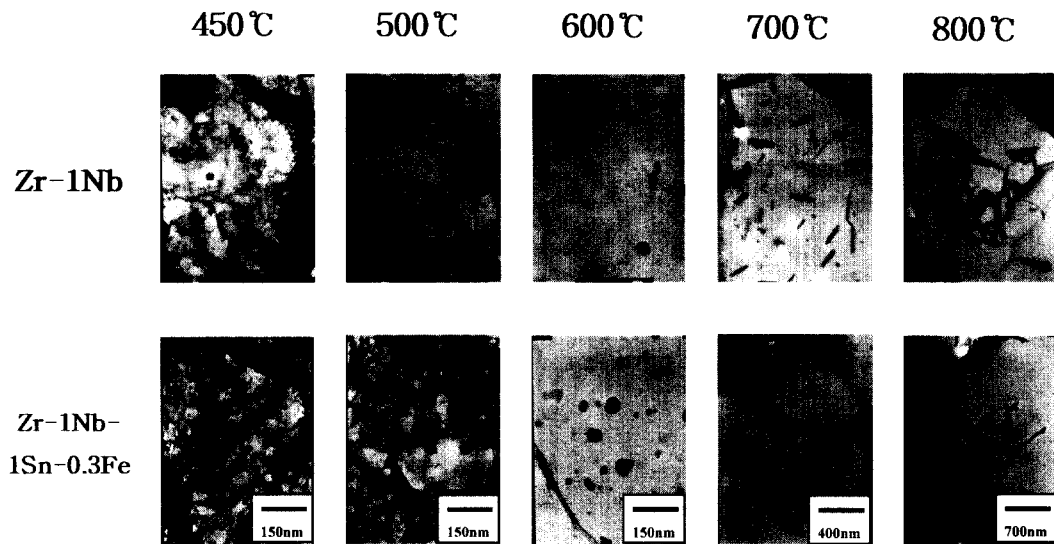


Fig. 2. TEM micrographs of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys with final annealing temperature.

에서 더 많은 가공 조직을 나타내었다. 600°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금 모두 완전 재결정 조직을 나타내었다. Zr-1Nb 합금은 등근 형태의 석출물로 이루어져 있으며 평균 석출물 크기 및 면적 분율은 각각 31nm, 5.1%였다. Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe형 합금은 등근 형태의 석출물과 타원형의 석출물로 이루어져 있으며 평균 석출물 크기 및 면적 분율은 각각 42nm, 7.2%였다. 따라서 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금이 Zr-1Nb 합금에 비해 석출물이 좀 더 크고 밀도가 높음을 알 수 있었다. 700°C에서 마지막 열처리한 경우 Zr-1Nb 합금의 석출물은 모두 긴 바늘 모양의 β-Zr (제 2상)이 형성되었으며, 석출물의 면적 분율은 8.1%로 증가하였다. Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 경우 Zr-1Nb 합금과는 달리 긴 바늘 모양의 제 2상이 거의 형성되지 않

았음을 알 수 있었는데, 이는 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금 내에 포함되어 있는 Sn이 α상 안정화 원소로 작용함으로써 제 2상의 출현을 지연시킨 것으로 사료된다.^{12,13)} 또한 700°C에서 마지막 열처리한 경우 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 석출물의 면적 분율은 10.8%로 Zr-1Nb 합금과 마찬가지로 증가하였다. 800°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금 모두 다량의 β-Zr이 형성되었으며 석출물의 면적 분율은 각각 11.3, 15.4%로 계속해서 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 Zr-1Nb 합금에 비해 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 석출물이 좀 더 조대하였으며 면적 분율 또한 높음을 알 수 있었다. 또한 두 합금 모두 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물의 면적 분율은 증가하였다. 이러한 석출물에 대한 EDS 분석 결과 Zr-1Nb 합금에서는 450~500°C에

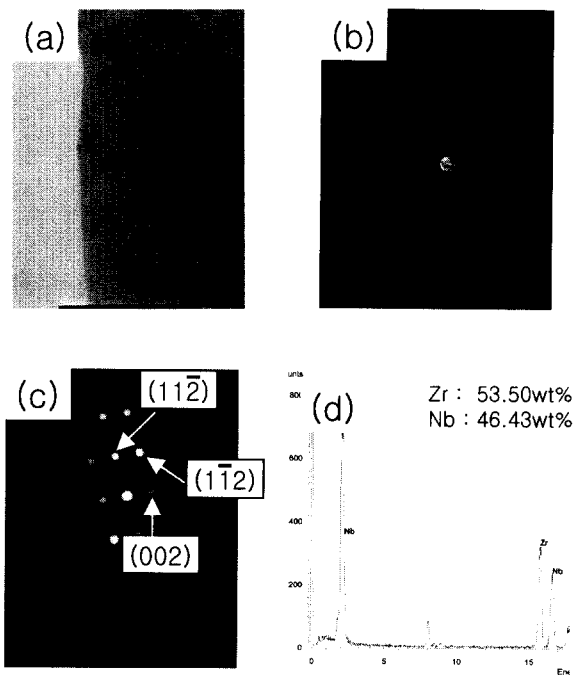


Fig. 3. TEM micrographs and EDS spectra of Zr-1Nb annealed at 450°C.: (a) bright field, (b) dark field, (c) SAD pattern, and (d) EDS spectra.

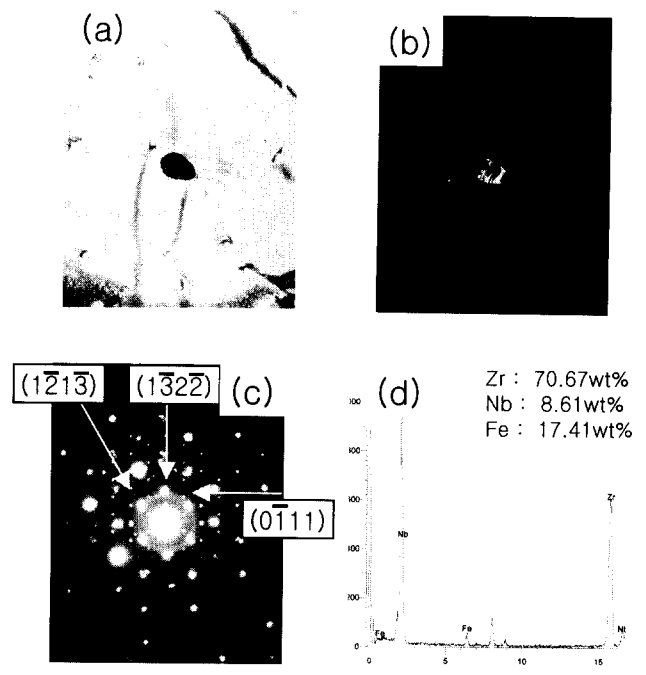


Fig. 5. TEM micrographs and EDS spectra of Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe annealed at 500°C.: (a) bright field, (b) dark field, (c) SAD pattern, and (d) EDS spectra.

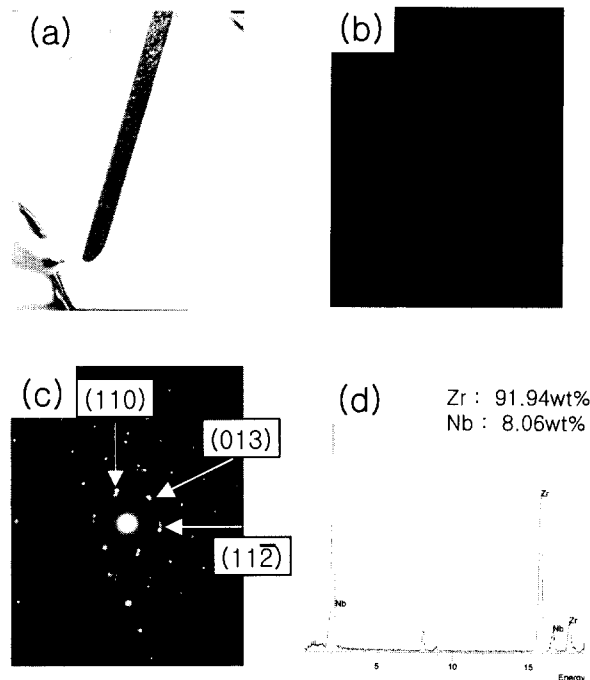


Fig. 4. TEM micrographs and EDS spectra of Zr-1Nb annealed at 800°C.: (a) bright field, (b) dark field, (c) SAD pattern, and (d) EDS spectra.

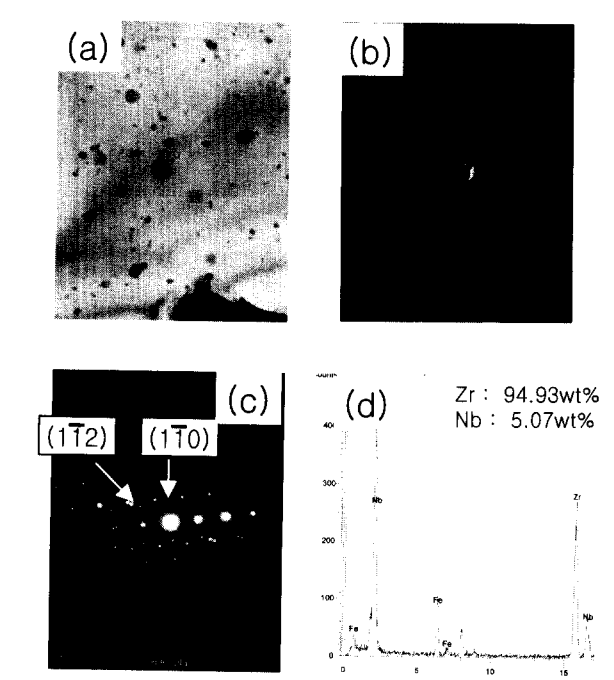


Fig. 6. TEM micrographs and EDS spectra of Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe annealed at 700°C.: (a) bright field, (b) dark field, (c) SAD pattern, and (d) EDS spectra.

서 마지막 열처리한 경우 작고 둥근 형태의 Nb을 약 48.3% 함유한 β -enriched 상이었으며, 600°C의 경우 약간 큰 타원 형태의 Nb을 약 14.8% 함유한 β -Zr이 공존하고 있었다. 700~800°C에서 마지막 열처리한 경우 모두 가늘고 긴 바늘 모양의 Nb을 각각 약 7.0% 함유한 β -Zr만이 존재하였다. Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 경우 450~500°C

에서 마지막 열처리한 경우 Nb과 Fe을 각각 약 30~35, 25% 함유한 ZrNbFe 석출물이 주류를 이루고 있었으며, β -enriched상도 일부 공존하고 있었다. 600°C의 경우에도 이러한 경향은 지속되었으며, 타원형의 β -Zr이 일부 관찰되었다. 700°C에서 마지막 열처리한 경우 Nb을 약 6% 함유한 β -Zr이 관찰되나 Zr-1Nb 합금과는 달리 대부분 타

Table 2. Variation of properties of the Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys with final annealing temperature.

Alloys		Temperature				
		450℃	500℃	600℃	700℃	800℃
Zr-1Nb	ppt. type	β -enriched	β -enriched	β_z (major), β -enriched(minor)	β_z	β_z
	ppt. shape	round	round	round, oval	needle(major), oval(minor)	needle
	ppt. size(nm)	-	-	31.0	46.0, W211×L2100	W365×L7450
	ppt. area vol. fraction(%)	-	-	5.1	8.1	11.3
	Nb content in ppt.(wt%)	43.3	42.3	14.8	7.3	6.4
Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe	ppt. type	ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β_z (minor)	ZrNbFe, β_z	β_z
	ppt. shape	round	round	round, oval	round, oval	needle
	ppt. size(nm)	-	-	42.0	54.0	W580×L9820
	ppt. area vol. fraction(%)	-	-	7.2	10.8	15.4
	Nb content in ppt.(wt%)	29.0	23.7	9.9	5.7	4.2

- : Not measured

원형으로 존재하고 있었으며 여전히 ZrNbFe 석출물이 공존하고 있었다. 800℃에서 마지막 열처리한 경우 Zr-1Nb 합금과 동일하게 Nb을 약 4.2% 함유한 긴 바늘 모양의 β -Zr만이 관찰되었다. 따라서 마지막 열처리 온도가 상승할수록 두 합금 모두 석출물내 Nb 함량이 감소하였으며, Zr-1Nb 합금이 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에 비해 모든 열처리 온도 구간에서 석출물내 Nb 함량이 높게 나타났다. 석출물의 구조를 좀 더 정확하게 알아보기 위하여 SADP(selected area diffraction pattern)를 통한 석출물 분석을 실시하였으며 Fig. 3~6에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 3과 4는 Zr-1Nb 합금을 각각 450℃, 800℃에서 마지막 열처리 하였을 때 형성된 석출물에 대한 SADP 분석 결과이다. Fig. 3에서 보듯이 Zr-1Nb 합금을 450℃에서 마지막 열처리한 경우, BCC 구조의 β -enriched 상으로 확인되었으며 Fig. 4의 800℃에서 마지막 열처리한 경우 BCC 구조의 β -Zr으로 확인되었다.

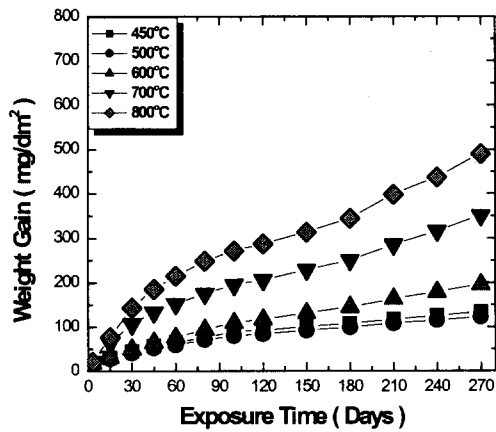
Fig. 5와 6은 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금을 각각 500℃와 700℃에서 마지막 열처리 하였을 때 형성된 석출물에 대한 SADP 분석 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금을 500℃에서 마지막 열처리한 경우 Nb이 원자 반경이 유사한 Zr에 포함된 HCP 구조의 Zr-Nb-Fe type의 석출물로 확인되었다. 또한 Fig. 6의 700℃에서 마지막 열처리한 경우 BCC 구조의 β -Zr으로 확인되었다. 지금까지 살펴 본 미세조직 및 석출물에 대한 특성을 Table 2에 나타내었다.

3.2 Nb 첨가 Zr 합금의 산화 특성

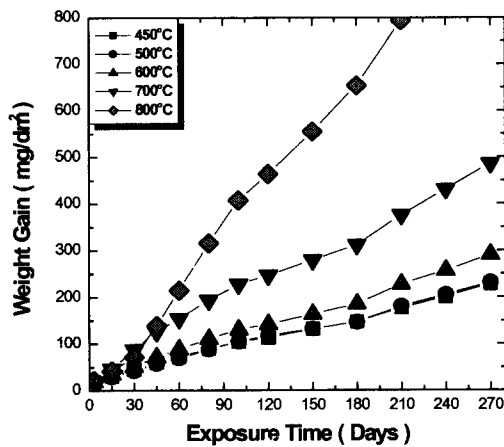
Fig. 7은 Zr-1Nb 합금 및 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금을

400℃, 수증기 분위기에서 270일 동안 시험하였을 때 이들 합금의 부식 거동을 보여준다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 두 합금 모두 450~500℃에서 마지막 열처리한 경우, 즉 가공 조직 및 부분 재결정 조직을 나타낼 경우에 부식 저항성이 가장 우수하였다. 또한 두 합금 모두 600℃ 이후, 즉 β -Zr이 형성되는 온도에서 부식 특성이 현저히 나빠짐을 알 수 있었다.

Fig. 8은 마지막 열처리 온도에 따른 이와 같은 현상을 더욱 명확하게 보여준다. 일반적으로 Zircaloy-4의 경우 결정립 크기보다 석출물 특성이 부식 특성에 많은 영향을 미친다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 Zircaloy-4의 경우처럼 결정립 크기가 부식에 미치는 영향보다 석출물이나 제 2상이 부식 저항성에 영향을 준다고 보고 이에 대하여 검토하였다. 일반적으로 Zr-Nb계 합금에 시효를 수행하면 그 무게 증가량을 감소시키며 이 때 β -Nb의 형성과 관계하여 부식 저항성이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 또한 β 영역에서 열처리를 수행하였을 경우 준 안정상인 β -Zr이 형성되어 부식 속도를 가속시키는 반면 β -Nb은 부식을 감소시킨다고 알려져 있다.¹⁶⁾ Fig. 8을 보면 두 합금 모두 600℃ 이상에서 부식 저항성이 급격히 나빠짐을 알 수 있는데, Zr-1Nb계 상태도를 고려하면 약 590℃에서 β 영역에서 $\alpha + \beta$ 상으로 상변태하는 고상 편정 반응 영역이 존재하여 부식에 좋지 않은 영향을 미치는 β -Zr을 보유하게 된다.^{17,18)} 그러므로 700℃에서 마지막 열처리한 경우 준 안정상인 β -Zr이 형성되기 때문에 부식 특성의 저하가 일어난다고 사료된다. 또한 800℃에서 마지막 열처리한 경우에도 두 합금 모두 이러한 β -Zr의 분율이 증가하기 때문에 부식 저항



(a) Zr-1Nb



(b) Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe

Fig. 7. Corrosion behaviors of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys with final annealing temperature for 270 days.

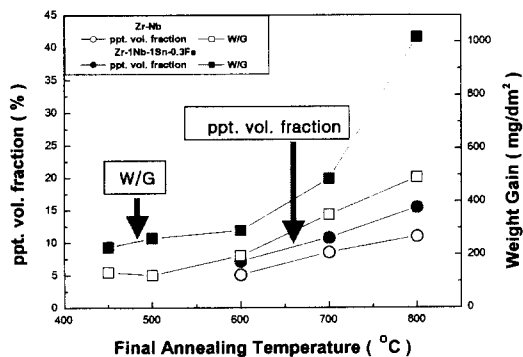


Fig. 8. Weight gain vs. grain size and precipitate area volume fraction of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys with final annealing temperature.

성이 계속해서 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 Nb이 함유된 Zr 합금의 부식은 β -Zr상에 의해 크게 영향을 받는 것이 확인되었다. 또한 두 합금 모두 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물내 Nb 함량이 감소하였으며 이와 같은 석출물내 Nb 함량의 감소가 부식 저항성의 감소를 가져온 것으로 사료된다.

3.3 산화막 결정구조 평가

일반적으로 Zr 합금에서 ZrO_2 와 Zr의 Pilling-bedworth (PBW) ratio는 1.56 정도로 매우 높다. PBW란 금속이 산화되어 금속 산화물로 형성될 때 금속 산화물과 금속의 부피비를 나타내는 것으로서, Zr 합금의 경우 형성되는 산화막의 PBW가 매우 높아 산화막 형성 시 수반되는 부피 팽창으로 인해 산화막내에 매우 높은 압축 응력이 작용한다. 이 때 산화막에는 고온·고압에서 안정한 tetra- ZrO_2 가 생성되는데 이 상은 준 안정상이자 매우 보호적인 성질을 갖는다. 그러나 계속 산화가 진행되면서 산화막 바깥 표면 부위에 인장 응력이 작용하게 되고, 이로 인해 초기의 보호적인 성질을 갖는 tetra- ZrO_2 가 비 보호적인 성질을 갖는 mono- ZrO_2 로의 상 변화가 일어나 부식이 가속되는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 X-선 회절 시험을 통해 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다.

Fig. 9는 Zr-1Nb 합금 및 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Zr-1Nb 합금보다 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에서 mono- ZrO_2 의 양이 상대적으로 더 많이 관찰되었으며, 두 합금 모두에서 부식 특성이 우수한 500°C의 경우보다 부식 특성이 나쁜 800°C의 경우에 mono- ZrO_2 의 양이 더 많이 관찰되었다.

Fig. 10은 tetra- ZrO_2 와 mono- ZrO_2 상의 분율비를 무게 증가량과 비교한 값을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 tetra/mono- ZrO_2 분율이 무게 증가량의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 마지막 열처리 온도에 따른 두 합금의 부식 특성은 tetra- ZrO_2 상이 감소함에 따라 저하되는 경향을 보여주고 있다. 또한 모든 열처리 온도 구간에서 Zr-1Nb 합금에 비해 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 tetra- ZrO_2 상의 분율이 낮게 나타났고, 이로 인해 Zr-1Nb 합금에 비해 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 부식 저항성이 나쁨을 알 수 있었다. 이는 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금내의 Sn이 tetra- ZrO_2 상에서 mono- ZrO_2 상의 변태를 촉진시킨다는 보고와 잘 일치하고 있다.²⁰⁾

4. 결 론

Nb 첨가 Zr 합금의 부식 특성에 미치는 마지막 열처리 온도의 영향을 조사하기 위하여, 미세조직 관찰 부식 시험 및 산화막 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세조직 관찰 결과, 두 합금 모두 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물 및 제 2상의 면적 분율이 증가하였다. 또한 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물내 Nb 함량이 감소하는 경향을 나타내었다. Zr-1Nb 합금의 경우 저온(600°C 이하)에서 열처리할 경우 bcc 구조의 β -enriched 상이 생성되었고, 고온에서 bcc 구조의 β -Zr이 생성되었다. 또한 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금의 경우 저온에서 열처리할 경우 hcp 구조의 Zr-Nb-Fe 석출물이 생성되었으며, 고온에서 열처리할 경우 Zr-1Nb 합금과 마찬가지로 β -Zr이 생성되었다.

2) 400°C 수증기 분위기에서 270일 동안 부식 시험을

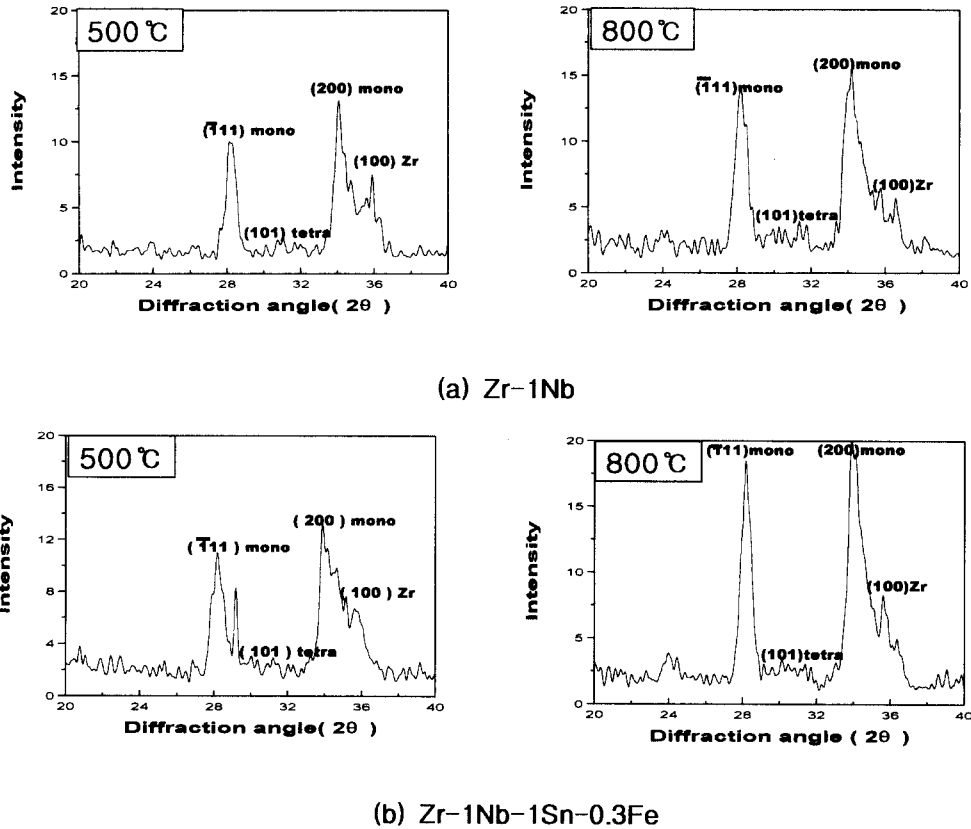


Fig. 9. X-ray Diffraction pattern on Zirconium oxide formed on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys in steam at 400°C (weight gain : 25mg/dm²).

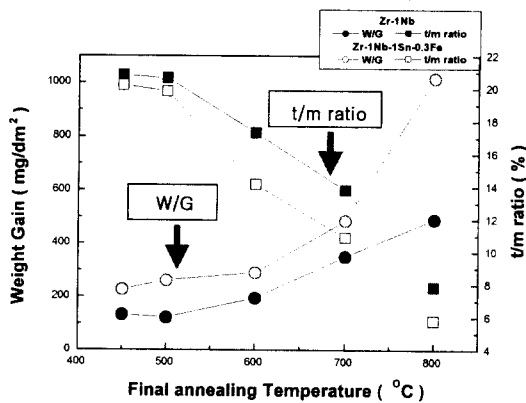


Fig. 10. Weight gain and the ratio of tetra-ZrO₂/mono-ZrO₂ of Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe alloys with final annealing temperature.

수행한 결과, 모든 열처리 온도 구간에서 Zr-1Nb 합금이 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에 비해 부식 저항성이 우수하였으며, 두 합금 모두 완전 재결정 조건인 600°C 이후 부식 저항성이 급격히 저하되는 경향을 보였다. 이는 700°C 이후 형성된 β-Zr의 영향으로 사료된다. 따라서 β-Zr상의 생성 및 성장을 억제하는 마지막 열처리 방안 강구가 요구된다.

3) 동일 무게 증가량을 갖는 시편에 대해 산화막 분석을 실시한 결과, 모든 열처리 온도 구간에서 Zr-1Nb 합금이 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금에 비해 tetra-ZrO₂의 분율이

높았다. 이는 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금내의 Sn이 mono-ZrO₂의 변태를 촉진시킨 것으로 사료된다. 또한 마지막 열처리 온도가 높을수록 두 합금 모두 tetra-ZrO₂의 분율이 감소하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업중 “저코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제”의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. J. H. Baek : KAERI Report, KAERI/AR-547/99, 17 (1999).
2. F. Garzaroli : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 35 (1991).
3. T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 125 (1991).
4. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, 227 (1989).
5. R. J. Comstock, G. Schoenberger and G. P. Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, 710 (1996).
6. Jean P. Mardon, Daniel Charquet and Jean Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, 357

- (1998).
7. S. L. Wadekar, S. Banerjee, V. V. Raman and M. K. Asundi, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 140 (1991).
 8. D.B. Knorr and M.R. Notis : J. Nucl. Mater., 18 (1975).
 9. S. Nomura and C. Akutsu : Electrochem. Techno., 4, 198 (1989).
 10. J. H. Schemel : Zirconium alloy fuel clad tubing engineering guide, Sandvik Special Metals, Kennewick, WA., 298 (1989).
 11. ASTM-G2 : Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium and Their Alloys in Water at 680°F or in Steam at 750°F.
 12. K. H. Kim, B. K. Choi, J. H. Baek, S. J. Kim and Y. H. Jeong : J. Kor. Inst. Met & Mater., 9, 188 (1999).
 13. K. Holm and J. D. Embury, Acta Metallur., 25, 1191 (1977).
 14. M. H. Lee, H. G. Kim, Y. G. Yoon and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 7, 923 (2000).
 15. S. Kass, Corrosion-NACE 27, 443 (1971).
 16. Y. H. Jeong, Kor. J. Mater. Res., 6, 585 (1996).
 17. H. G. Kim, Y. S. Lim, M. Y. Wey and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met & Mater., 37, 584 (1999).
 18. A. S. Zaimovsky, A. V. Nikulina and N. G. Reshetnikov, Zr Alloys In Nuclear Power, Moscow, Energoizdat, (1981).
 19. J. Godlewsky, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 663 (1994).
 20. J. Godlewsky, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 416 (1991).