

핵연료 피복관용 Zr합금의 석출물 특성

정 용 환

한국원자력연구소 원자력신소재개발부

Characterization of Precipitates in New Zr-base Alloys for Fuel Cladding

Yong Hwan Jeong

Department of Advanced Nuclear Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJon, 305-353

초 록 여러 가지 Zr합금에서 생성되는 석출물의 특성을 규명하기 위하여 시편을 600°C에서 1시간 동안 열처리 한후 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 둥근 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 μ m의 크기를 나타냈다. 합금 조성이 다를 경우에 석출물 크기와 350°C 부식 특성과는 연관성이 없는 것으로 나타났다.

Abstract To identify the characteristics of precipitates in various Zr-base alloys TEM study was carried out for specimens which were annealed at 600°C for 1 hour. In the Zr1.4Sn0.2Fe0.1Cr alloy two types of precipitates were distributed within the grain and at the grain boundary. One was $Zr(Cr,Fe)_2$ precipitate of HCP structure, and the other was $Zr_2(Fe,Si)$ precipitate of tetragonal structure. Tetragonal $(Zr,Nb)_2(Fe,V)$ precipitates were formed in the Zr0.5Nb0.6Fe0.3V alloy, while $(Zr,Nb)(Fe,V)_2$ precipitate of HCP and β -Zr(BCC) were observed in the Zr1.0Nb0.6Fe0.3V alloy containing 1.0 wt.% Nb. The sizes of the precipitates in most alloys except for Zr1.0Nb0.6Fe0.3V alloy were about 1.0 μ m. It was found that there was no relation between precipitate size and corrosion properties in various Zr-base alloys having different alloy composition.

1. 서 론

핵연료 피복관 및 중수로 압력관 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 미시

적 연구로 발전하여 왔다. Zr합금에서 지금까지 연구된 석출물에 관한 연구 결과를 종합하여 Zircaloy-4합금과 Zircaloy합금 이외의 다른 Zr합금으로 구분하여 기술하면 다음과 같다.

Zircaloy-4합금에서의 석출물

지금까지 핵연료 피복관으로 사용되는 Zircaloy-4 합금에서 조사된 여러 가지 석출물의 특성을 종합하여 나타내면 Table 1과 같다. Zircaloy-4 (Zr1.5wt.%Sn0.2wt.% Fe0.1wt.% Cr)에는 Sn, Fe, Cr의 원소가 첨가되는데 Zr 기지내에서 Sn의 고용도는 매우 높기 때문에

Table 1 Summary of precipitates in Zircaloy-4 (Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)

Composition	Precipitate			Heat treatment	Reference
	Space Lattice	Formula	Comment		
ZrCr _{0.6} Fe _{1.4}	HCP	C14ZrCr ₂	a=0.5079nm, c=0.8279nm	800Cx3h	Vandersande ²
ZrCr _{0.7} Fe _{1.3}	HCP	C14ZrCr ₂		700Cx6h	Versaci ³⁾
Zr(Cr _{0.58} Fe _{0.42}) ₂	HCP	C14ZrCr ₂	Zr(Cr,Fe _{1-x}) ₂ x=0.09 to 0.63	BT+SC	Alias ⁴⁾
Zr(Cr _{0.5} Fe _{0.5}) ₂	HCP	C14ZrCr ₂		675C	Comstock ⁵⁾
ZrCr _{0.6} Fe _{1.4} Sn metal	HCP Tet	C14ZrCr ₂		600Cx2h	Kuwase ⁶⁾
Zr(CrFe) ₂	HCP FCC	C14ZrCr ₂ C15ZrCr ₂		BT+SC	Miquet ⁷⁾
Zr(Cr _{0.8} Fe _{1.2}) ₂	HCP FCC	C14ZrCr ₂ C15ZrCr ₂	HCP:major FCC:minor	RX	Bangaru ⁸⁾
Zr(Cr, Fe) ₂	HCP FCC	C14ZrCr ₂ C15ZrCr ₂	a=0.5034-0.5075nm c=0.8207-0.8275nm a=0.7015-0.7084nm	BT+SC	Meng ⁹⁾
Zr(Cr, Fe) ₂	HCP FCC	C14ZrCr ₂ C15ZrCr ₂		CW + SR, AN	Charquet ¹⁰⁾
Zr(Cr, Fe) ₂	HCP HCP+FCC FCC	C14ZrCr ₂ C14 + C15 C15ZrCr ₂	c/rate<0.05°C/s c/rate:0.05-1200°C/s c/rate>1200°C/s	BT+Q	Jeong ¹¹⁾
Zr(Cr, Fe) ₂	FCC	C15ZrCr ₂		BT+SC	Meng ¹²⁾
Zr(Cr _{0.2-0.5} Fe _{0.47}) ₂			Fe/Cr=0.90 to 4		Eucken ¹³⁾
Zr(Cr, Fe) ₂ Zr ₃ Fe			Zr(Cr, Fe) ₂ :major Zr ₃ Fe:minor	CW + 650C	Huang ¹⁴⁾
Zr(Cr, Fe) ₂ Zr ₃ Sn	HCP BCT	C14ZrCr ₂	a=0.813 c=0.853nm a=0.690 c=1.110nm	As-received BT+WQ	Inagaki ¹⁵⁾
Zr(CrFe) ₂ Zr ₄ (Cr _{0.3} Fe _{0.7})	HCP FCC	C14ZrCr ₂ Zr ₄ Fe	major minor	BT+WQ+Ageing BT+WQ	Yang ¹⁶⁾

BT: Beta Heat treatment, SC: Slow Cooling, WQ: Water Quenching, SR: Stress Relieved
AN: Annealing, RX: Recrystallization, CW: Cold Work

Sn은 석출물로 석출되지 않지만 Fe, Cr의 고용도는 수백 ppm으로 낮아서 대부분의 Fe, Cr원소는 석출물로 석출된다¹⁾.

Zircaloy-4에서 생성되는 석출물을 TEM/EDX를 이용하여 최초로 규명한 연구자는 Vander Sande²⁾인데, 그에 의하면 Zircaloy-4에서는 C14 Laves상인 ZrCr₂형의 석출물이 형성되는데 석출물의 결정구조는 HCP이고 조성은 ZrCr_{0.6}Fe_{0.4}라고 보고하였다. Versaci³⁾

도 Zircaloy-4를 700°C에서 6시간 가열하면 HCP 결정 구조의 ZrCr_{0.7}Fe_{1.3} 석출물이 형성된다고 하였으며 이때 Fe/Cr 비는 약 1.83 정도이고 Cr이 HCP구조를 안정화시킨다고 보고한 바 있다. Zircaloy-4에서 생성되는 석출물의 성분, 종류 및 결정 구조에 대해서 지금까지 연구된 결과들을 상호 비교하면 열처리 방법에 따라서 연구자마다 다른 결과를 보인다. 석출물의 종류 및 성분과 관련하여

Table 2 Summary of precipitates in various Zr-based alloys

Matrix	Precipitates			Heat Treatments	Reference
	Composition	Space Lattice	Comment		
Zr-2.5Nb	β -Zr Zr ₂ Fe	BCC Tet	a=0.66nm, c=0.56nm	CW	Woo ¹⁷⁾
Zr-2.5Nb	β -Zr Zr ₂ Fe	BCC Tet	a=0.646, c=0.554nm	CW + 400Cx24h	Meng ¹⁸⁾
Zr-2.5Nb	β -Zr Zr ₂ Fe Zr(Cr,Fe) ₂	BCC Tet HCP, FCC	≥500ppm Fe	CW CW = 560Cx24h	Northwood ¹⁹⁾
Zr-2.5Nb	β -Zr Zr(Cr, Fe) ₂ Zr ₃ Fe	BCC HCP, FCC Ortho	a=0.3324, b=1.095, c=0.881nm	CW + SR	Meng ¹⁸⁾
Zr-2.5Nb Zr0.5Nb0.4Cr	β -Zr ZrCr ₂	BCC FCC	a=0.345nm a=0.74nm		Vitikainen ²⁰⁾
Zr-20Nb	β -Zr ω -phase	BCC HCP			Dey ²¹⁾
Zr1.15Cr0.1Fe	Zr(Cr, Fe) ₂	FCC		BT+760Cx105	Meng ²²⁾
Zr0.2Nb1Sn0.2Fe0.1Cr Zr0.2Nb0.7Sn0.2Fe0.4Cr Zr0.2Nb0.5Sn0.2Fe0.1Cr 0.1V	ZrNbFeCr ZrNbFeCr ZrNbMoFeCr			CW + AN	Isobe ²³⁾
ZrNb1Sn0.1Cr (ZIRLO)	ZrNb(β -Nb) ZrNbFe	BCC HCP	small, round Zr _{1.1} Nb _{0.3} Fe _{0.2} (Zr _{0.6625} Nb _{0.3375}) ₄ Fe a=0.54, c=0.87nm	CW + RX, SR	Sabol ²⁴⁾
Zry-4 + 1Nb	ZrNbFeCr		(Zr _{1-x} Nb _x)(Fe _{1-x} Cr _x) ₂		Miyake ²⁵⁾

BT: Beta Heat Treatment, Sr: Stress Relived RX: Recrystallization, CW: Cold Work

Zircaloy-4에서는 $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ 형의 석출물이 주를 이룬다는 것은 이미 거의 모든 연구자들이 인지하는 사실이다. 그러나 이경우에 Fe와 Cr의 상대적인 비는 연구자에 따라서 1.0부터 4.0까지 서로 약간씩 다르게 보고 되고 있다.

Zr(Fe, Cr)₂ 석출물은 Zr-Cr 이원계 합금에서 생성되는 ZrCr₂ 형 금속간화합물인데 이 ZrCr₂ 형 석출물이 C14 Laves상(HCP)과 C15 Laves상(FCC)의 두 종류가 존재하기 때문에 Zircaloy-4에서 생성되는 Zr(Fe, Cr)₂ 석출물이 HCP인지 FCC인지에 대해서는 많은 논란이 있다. 대부분의 많은 연구자들은 Zircaloy-4에서 생

성되는 Zr(Fe, Cr)₂ 석출물은 C14 형의 HCP ZrCr₂ 구조를 갖는다고 하였으며^{2, 6)} Meng¹²⁾은 beta 열처리후 공냉시키면 HCP는 발견되지 않고 FCC구조의 Zr(Fe, Cr)₂ 석출물만 생성된다고 하였다. 그러나 일부 연구자들은^{7, 11)} 열처리에 따라서 다른형의 석출물이 형성될 수 있기 때문에 Zircaloy-4에서는 C14(HCP)와 C15(FCC)의 두 종류 석출물이 동시에 존재할 수 있다고 보고하기도 하였다. Zr(Cr, Fe)₂ 석출물 이외에 일부 조건에서는 다른 종류의 석출물이 발견되기도 하는데 Zr₃Fe(orthorhombic)¹⁴⁾ 석출물이 일부에서 극히 적은

Table 3 Chemical composition of various Zr alloys

Alloy Type		Nb (wt %)	Sn (wt %)	Transition Metal(TRM) (wt %)			
				Fe	Cr	V	Total
ZrSn-type	A-1(PCA)	—	1.4	0.2	0.1	—	0.3
ZrNb-type	B-1	0.5	—	0.6	—	0.3	0.9
	B-2	1.0	—	0.6	—	0.3	0.9
ZrSnNb-type	C-1	0.1	0.2	0.4	0.2	—	0.6

량으로 나타나기도 하고, Inagaki¹⁵⁾에 의하면 beta급냉 열처리하면 Sn이 미쳐 확산하지 못하여 결정립계 근처에 Zr₄Sn(BCT) 석출물이 형성된다고 하였으며, Yang¹⁶⁾은 급냉열처리할 경우에 HCP Zr(Cr,Fe)₂ 석출물이 주를 이루지만 일부에서는 FCC의 Zr₄(Fe,Cr) 석출물도 발견된다고 보고한바 있다.

Zircaloy 이외 다른 Zr합금에서의 석출물

Zircaloy 이외의 합금은 주로 중수로 압력관 재료로 사용되는 Zr-2.5Nb합금에 대해서 많은 연구가 이루어졌으며 이외에 러시아에서 핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr-1Nb합금에 대해 일부의 연구가 수행되어 왔다. 그러나 최근에 와서는 핵연료 피복관용 신합금 개발이 활발히 추진되고 있기 때문에 일부 다른 성분을 갖는 Zr합금에 대해서 제한적이거나 석출물에 관한 연구결과가 보고되고 있다. Zr-2.5Nb 합금의 경우에 α -Zr과 제 2상 구조를 이루는 β -Zr이 생성되며 석출물로서 Zr₂Fe(tetragonal)석출물이 일부에서 석출되는데¹⁷⁻¹⁹⁾ 이는 Fe가 500ppm 이상 첨가될때 잘 형성된다고 하였다. 그러나 Northwood¹⁹⁾에 의하면 Zr-2.5Nb 합금에 있어서도 오랜 시간 소둔하면 Zircaloy에서 전형적으로 나타나는 HCP 또는 FCC 구조의 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물이 나타날 수 있다고 하였다. Zr-1.0Nb합금의 경우는 β -Zr이나¹⁸⁾ β -Nb상이²⁰⁾ 많이 형성되며 Zr(Cr,Fe)₂나 Zr₄Fe(orthorhombic)석출물도 일부 발견되며, Zr-20Nb 합금에서는 β -Zr이외에 ω 상이 발견되기도 한다²¹⁾. 최근에 일본에서 신합금으로 연구중인 ZrNbSnFeC합금의 경우에 석출물의 결정 구조나 성분은 정확하게 분석되지 않았지만 Isobe^{2,3)}에 의하면 주로 ZrNbFeCr 성분의 석출물이 형성된다고 하였고, 미국의

Westinghouse에서 개발중인 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)의 경우에는 β -Nb과 ZrNbFe 석출물이 생성된다고 보고된바 있다²⁴⁾.

원자력 발전소의 가동조건이 고연소도, 고온가동, 고평H운전 등으로 변화에 따라 기존의 Zircaloy-4 합금은 핵연료 피복관으로서 한계점에 도달했다고 할 수 있다. 이를 극복하기 위해 원전 선진국에서는 수년전부터 저부식 고성능 피복관 개발연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬만한 고성능 Zr신합금은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

미국의 Westinghouse는 그동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy합금(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 실험실평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다. 그러나 신합금을 원자로에 사용하기 위해서는 반드시 원자로내 특성평가가 수반되어야 하는데 아직까지 이에 대해서는 뚜렷한 결과가 발표되지 않고 있다. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex피복관은 피복관 내면에는 기계적강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬수 있는 다른합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb합금)을 사용하는 핵연료 피복관인데, 실험실 평가를 마친후 현재 상용원자로에서 시험연소중이다. 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 수많은 신합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb를 약간 첨가한 Zr0.5Sn0.1Nb0.2Fe0.1Cr합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며, 프랑스는 Sn

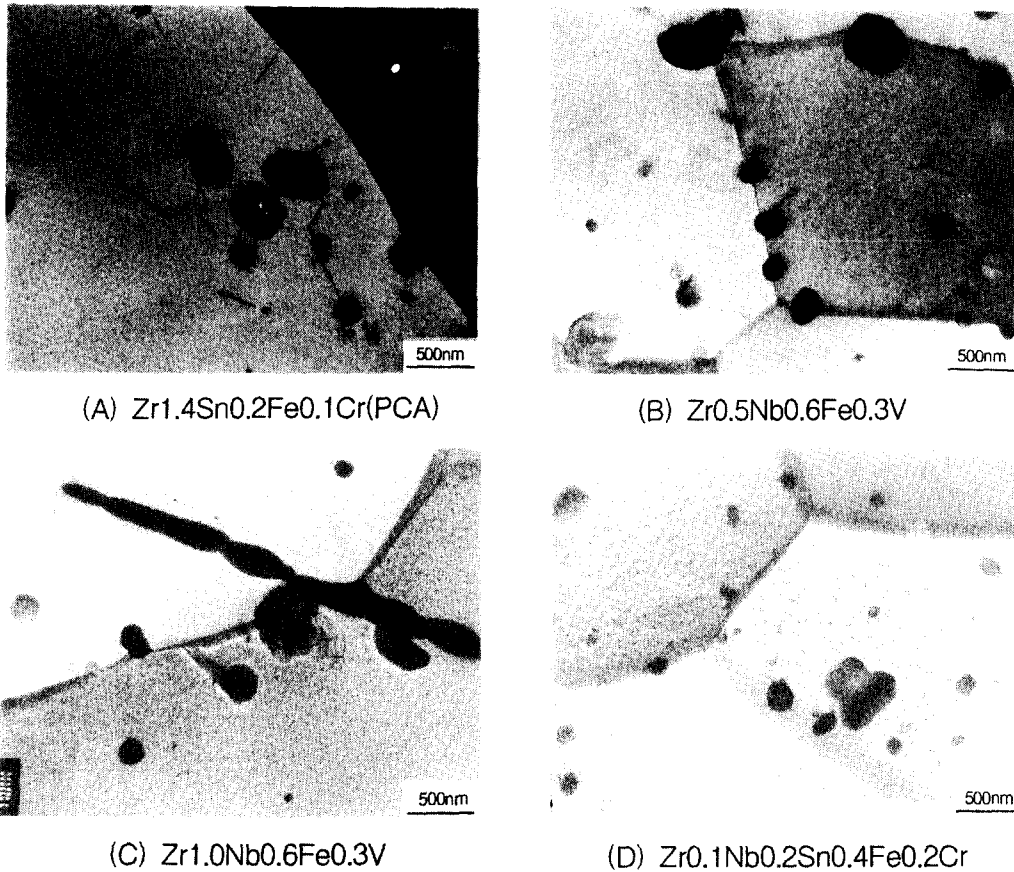


Fig. 1. Morphology and distribution of precipitates in new Zr-base alloys

과 Nb를 완전히 제거하고 V를 첨가한 Zr0.25Fe0.25V합금에 대해 연구를 하고 있다. 러시아에서는 수십년동안 Zr-Nb합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 수년전에 Nb와 Sn이 혼합된 Zr1Sn1Nb0.5Fe합금을 개발하여 현재 상용료에 사용여부를 검토중에 있다. 국내에서도 최근에 Zr신합금 개발관련 연구를 착수하여 여러 가지 신합금의 성질을 평가하는 단계에 와 있다.^{26, 27)}

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 Nb첨가합금에 대해서 연구를 수행하였으며, V첨가

합금에 대해서는 프랑스의 연구결과에서²⁸⁾ V이 0.4wt.%이하로 첨가될 때 내식성이 매우 향상된다는 결과를 근거로 Cr를 대치할수 있는지의 가능성을 평가하기 위하여 선정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 4종류의 합금을 사용하였는데 각 합금의 성분을 Table 3에 나타내었다. 표준 Zircaloy-4에 대해서는 이미 많은 연구결과가 발표되었기 때문에 본 연구에서는 사용하지 않았으며 대신에 Sn이 1.4wt% 첨가된 개량 Zircaloy-4인 PCA(Prime Candidate Alloy)를 선택하였으며, Nb과 V이 첨가된 Zr0.5Nb0.6Fe0.3V 합금과 Nb량을 두배로 늘린 Zr1.0Nb0.6Fe0.3V 합금을 사용하였다. 또한 Nb과 Sn을 미량 첨가한 Zr0.1Nb0.2Sn0.4Fe0.2Cr 합금에 대해서도 석출물 분석을 실

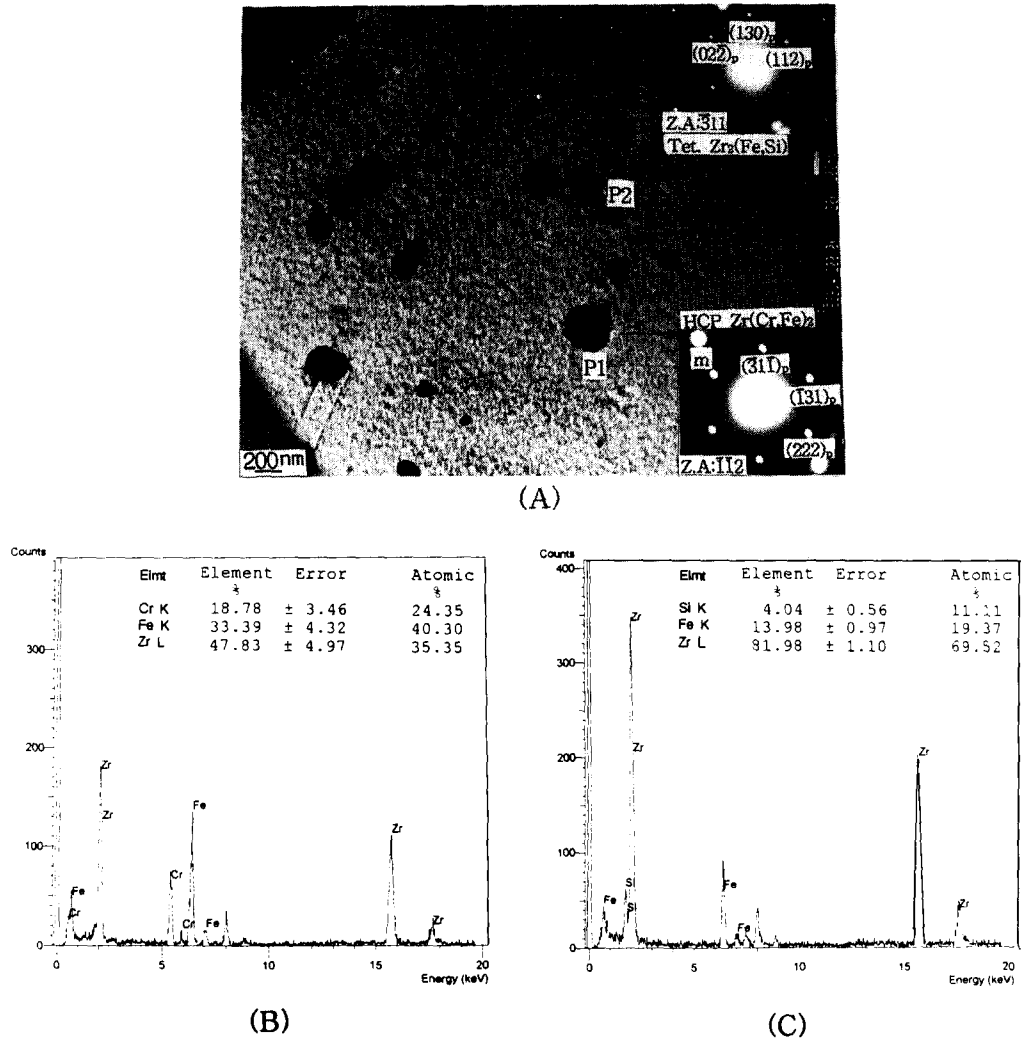


Fig. 2. Precipitates in $Zr_{1.4}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr$ alloy (PCA) (A) TEM micrograph including SADP (B) EDX analysis of $Zr(Cr,Fe)_2$ precipitate (P1) (C) EDX analysis of $Zr_2(Cr,Si)$ precipitate (P2)

시하였다. 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. 기존의 Zircaloy-4에서는 Si를 불순물로 간주하여 가능한 Si 유입을 억제하는 방향으로 합금이 제조되었으나 적당량의 Si는 내식성을 향상시킨다는 연구 결과가 나온 후 Si를 미량 첨가하는 방향으로 합금 개발 방향이 바뀌었으며 독일에서 제조되는 PCA의 경우에 약 70-120 ppm의 Si가 첨가된다.

본 연구에 사용된 합금들은 Teledyne Wahngang 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 μ m까지는 기계적으로 조연마하고 90 μ m까지는 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

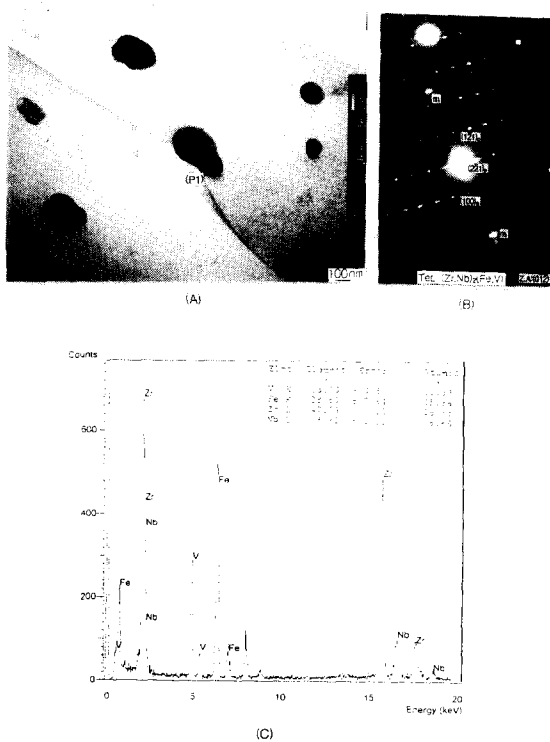


Fig. 3. Precipitates in Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V alloy (A) TEM micrograph (B) SADP (P1) (C) EDX analysis of Zr₂(Fe,V) precipitate

20nm로서 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.

석출물 분석 결과와 부식 특성과의 관계를 조사하기 위하여 350℃의 물 및 220 ppm Li 조건에서 autoclave를 이용하여 2600 psi의 고압에서 부식 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 4종류 합금에 대해 전형적인 석출물 분포와 형태를 보여주는 TEM사진이다. Fig. 1-A는 개량 Zircaloy-4합금인 PCA의 전형적인 석출물 분포를 나타낸다. 석출물은 주로 결정립내에 분포되며 석출물의 형태는 대

부분 둥근 모양이나 타원형의 형태를 유지한다. Nb이 0.5wt% 첨가된 합금의 경우에(Fig. 1-B) 대부분의 석출물은 결정립계를 따라 석출되고 석출물의 형태는 대부분 둥근형을 유지하며 석출물의 크기도 매우 작은 것부터 500nm 정도의 매우 큰 석출물까지 고르게 분포되어 있다. Nb이 0.1 wt% 첨가된 Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V 합금의 경우(Fig. 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 둥근형의 석출물이며 또 하나는 결정립계를 가로질러서 놓여있는 매우 긴 형태의 석출물인데 이는 몇 개의 타원형 석출물이 연쇄적으로 이어진 형태를 유지한다. Nb와 Sn이 미량 첨가된 합금의 경우에는(Fig. 1-D) 일반적으로 둥근 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 결정구조를 분석한 결과, 대부분의 석출물은 일반적으로 기존 Zircaloy-4에서 전형적으로 나타나는 HCP 결정 구조의 Zr(Cr,Fe)₂ 석출물인 것으로 분석되었으며(Fig. 2-A의 우측 아래, P1) 이런 석출물의 성분은 Fig. 2-B에서 보는 바와 같이 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^{7,10)} 본 연구에서는 FCC Zr(Cr,Fe)₂ 석출물은 관찰되지 않았다.

Zr(Cr,Fe)₂ 석출물 이외에 Fig. 2-A의 우측 윗부분(P2)에서 보는 바와 같이 일부에서는 tetragonal 구조의 Zr₂(Fe,Si)석출물이 관찰되었는데, 이런 형태의 석출물은 둥근형이 아니라 약간 긴 모양을 갖는 것을 알 수 있다. 기존의 Zircaloy-4에서는 Si가 함유된 석출물

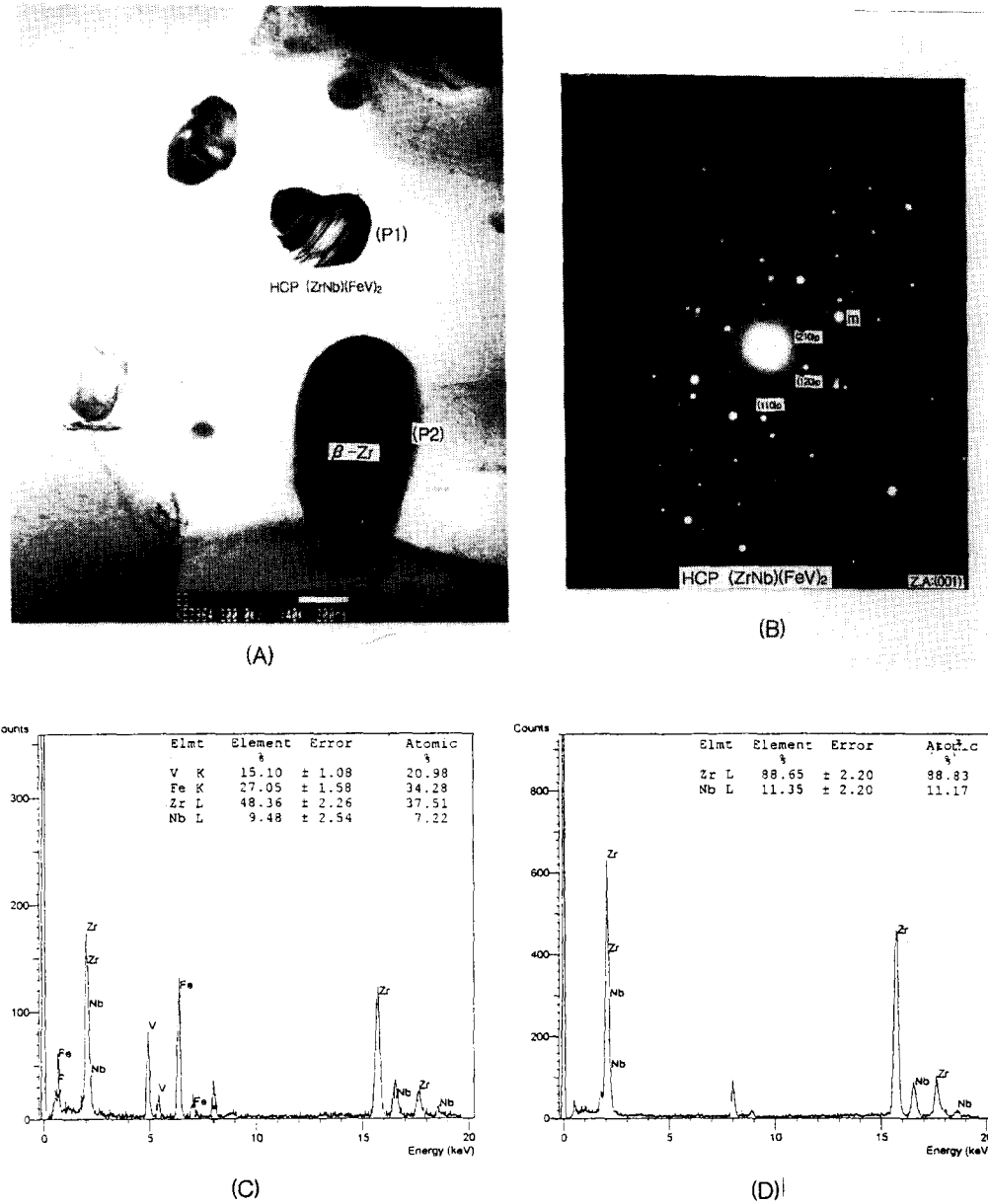


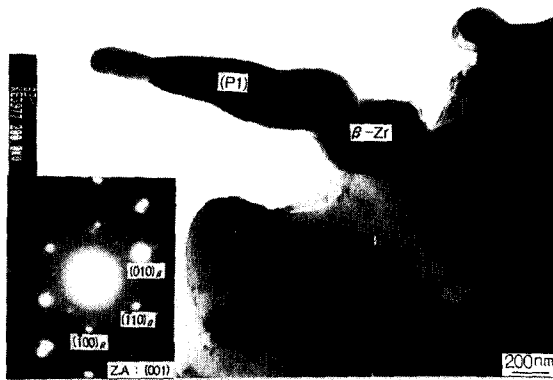
Fig. 4. Precipitates in Zr_{1.0}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V alloy (A) TEM micrograph (B) SADP (P1) (C) EDX analysis of (Zr,Nb)(Fe,V)₂ precipitate (P1) (D) EDX analysis of β -Zr (P2)

에 관하여 보고된 바가 없으나 PCA의 경우에 Si함유 석출물이 관찰된 것은 본 연구에서 사용한 PCA의 경우 Si함량이 89ppm으로서 기준 합금(50ppm 이하)에 비해 약간 높기 때문이라 사료된다. 이같은 결과로부터, Si가 미량 첨가되는 조건일지라도 석출물 형성에 크게 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다. Fig. 2-C는 Zr₂(Fe,Si) 석출물의 성분 분석 결과를 보

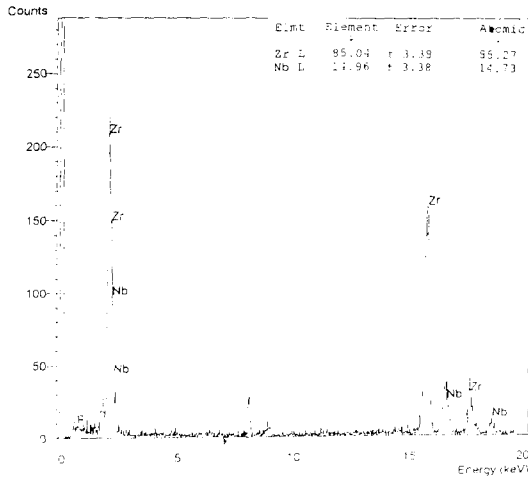
여주는데 비교적 많은 양의 Si가 검출되는 것을 확인할 수 있었다.

Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V합금의 석출물

Zr에Nb을 0.5wt% 첨가하고 V를 0.3wt% 첨가한 합금에 있어서는 Fig. 3에서 보는바와 같이 둥근형의 석출물이 생성되는데 이를 분석한 결과 tetragonal 결정 구조를 갖는 (Zr,Nb)₂(Fe,V) 석출물임을 알 수 있었다. Fig.



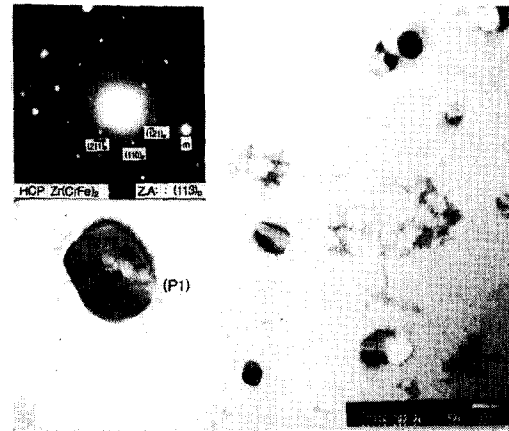
(A)



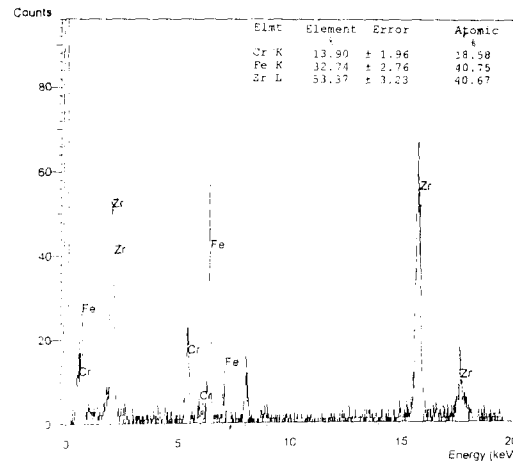
(B)

Fig. 5. Precipitates in Zr1.0Nb0.6Fe0.3V alloy (A) TEM micrograph including SADP (B) EDX analysis of β-Zr (P1)

3-C는 이들 석출물에 대한 EDX분석 결과인데 Nb, Fe, V이 모두 검출되는 것을 확인할 수 있었다. Zr내에서 Nb의 고용도는 약 0.6 wt%로 보고된 바 있는데²⁹⁾ 0.5 wt%의 Nb를 첨가했음에도 불구하고 Nb는 모두 기지내에 고용되지 않고 많은량의 Nb는 석출물로 석출된다는 것을 확인하였다. 여기서 관찰된 (Zr, Nb)₂(Fe, V) 석출물은 tetragonal Zr₂Fe 구조와 비교할때 Zr과 Nb의 원자 반경이 유사하고 (Zr=145pm, Nb=134pm), Fe와 V의 원자 반경이 유사하기 때문에 (Fe=117pm, V=122pm) Zr자리에 Nb이 일부 치환되고 Fe자리에 V이 일부 치환되는 결정 구조를 이



(A)



(B)

Fig. 6. Precipitates in Zr0.1Nb0.2Sn0.4Fe0.2Cr alloy (A) TEM micrograph including SADP (B) EDX analysis of Zr(Cr,Fe)₂ precipitate (P1)

루면서 (Zr,Nb)₂(Fe,V) 석출물로 형성된다고 할 수 있다.

Zr1.0Nb0.6Fe0.3V 합금의 석출물

Fig. 4는 Nb이 1.0wt% 첨가된 합금의 석출물 분포, SADP 및 성분 분석 결과를 보여준다. Fig. 4-A에서 보면 등근형의 작은 석출물과 타원형의 매우 큰 석출물이 관찰되는데 작은 석출물은 (P1) SADP를 분석한 결과 HCP 결정 구조의 (Zr,Nb)(Fe,V)₂ 석출물임이 확인되었으며 이들의 성분은 Fig. 4-C에서 보는바와 같이 Zr-Nb-Fe-V으로 구성된다. 반면에 커다란 석출물(P2)은 성분 분석 결과 Zr-Nb으로 구성되어 있으며 Fe, V은 검출되

Table 4 Precipitate data of various Zr-base alloys

Alloy	Type of Precipitate	Space Lattice	Formula	Comments	Ratio
Zr1.4Sn0.2Fe 0.1Cr (PCA)	Zr(Fe,Cr) ₂	HCP	Zr(Fe,Cr _{1-x}) ₂	main, x=0.62-0.65	Fe/Cr 1.63-1.85
	Zr ₂ (Fe,Si)	Tetra.	Zr ₂ (Fe,Si _{1-x})	minor X=0.63	Fe/Si 1.75
Zr-0.5Nb0.6Fe 0.3V	(Zr,Nb) ₂ (Fe,V)	Tetra	(Zr _x Nb _{1-x}) ₂ (Fe,V _{1-y})	x=0.94-0.98 y=0.63-0.65	Fe/V 1.70-1.85
Zr-1.0Nb0.6Fe 0.3V	(Zr,Nb)(Fe,V) ₂	HCP	(Zr,Nb _{1-x})(Fe,V _{1-y}) ₂	x=0.78-0.86 y=0.63-0.64	Fe/V 1.70-1.77
	β -Zr	BCC	Zr _x Nb _{1-x}	x=0.85	
Zr0.2Nb0.1Sn0.4Fe 0.20Cr	Zr(Fe,Cr) ₂	HCP	Zr(Fe,Cr _{1-x}) ₂	x=0.69	Fe/Cr 2.22

지 않고 Nb이 약 11 at.% 첨가된 것으로 나타났다(Fig. 4-D). Fig. 5는 다른 형태의 기다란 석출물에 대한 분석 결과를 보여주고 있는데, Fig. 5-A에서 보는 바와 같이 이런 길고 조대한 석출물(P1)은 여러 개의 타원형 석출물이 연쇄적으로 이어진 모양을 보인다. 이런 모양의 조대한 석출물에 대해 SADP를 분석한 결과 BCC구조의 β -Zr임을 알 수 있었으며 석출물의 성분은 Fig. 5-B에서 보는 바와 같이 약 15 at.%의 Nb이 첨가된 Zr-Nb조성을 갖는다. 따라서 Fig. 4-A의 P2 석출물과 Fig. 5-A의 P1 석출물은 모양은 다르지만 같은 조성과 같은 결정 구조를 갖는 β -Zr이란 것을 알 수 있었다.

Zr0.1Nb0.2Sn0.4Fe0.2Cr 합금의 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. Fig. 6-A에서 보는 바와 같이 이 합금에서는 둥근형 석출물이 석출되는데 SADP를 분석한 결과 모두 HCP 결정 구조임을 확인하였으며 이들 합금에 대해 EDX로 성분을 조사한 결과 Fig. 6-B에서 보는 바와 같이 Zr-Cr-Fe 조성을 갖는 것을 알 수 있다. 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 Table 4와 같다. 개량형 Zircaloy-4인 PCA의 경우에 두 종류의 석출물이 존재하는데 하나는 Zr(Fe,Cr)₂ 석출물로서 이는 HCP 구조이고 조성은 Zr(Fe,Cr_{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,Si_{1-x})의 조성을 갖는데 x=0.63 정도이고 Fe/Si비는 약 1.75를 나타낸다. Zr0.5Nb0.6Fe0.3V합금의 경우는 한 종류의 (Zr,Nb)₂(Fe,V) 석출물이 존재하는데 구조는 tetragonal이고 조성은 (Zr_xNb_{1-x})₂(Fe,V_{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. Zr1.0Nb0.6Fe0.3V 합금에서는 HCP구조의 (Zr,Nb_{1-x})(Fe,V_{1-y})₂ 석출물과 BCC구조의 β -Zr상이 형성된다. Zr0.2Nb0.1Sn0.4Fe0.2Cr 합금에서는 기존의 Zircaloy-4에서 전형적으로 존재하는 HCP Zr(Fe,Cr)₂ 석출물만이 생성된다.

석출물 크기 및 부식특성

Fig. 7은 본 연구에서 사용된 4종류의 Zr

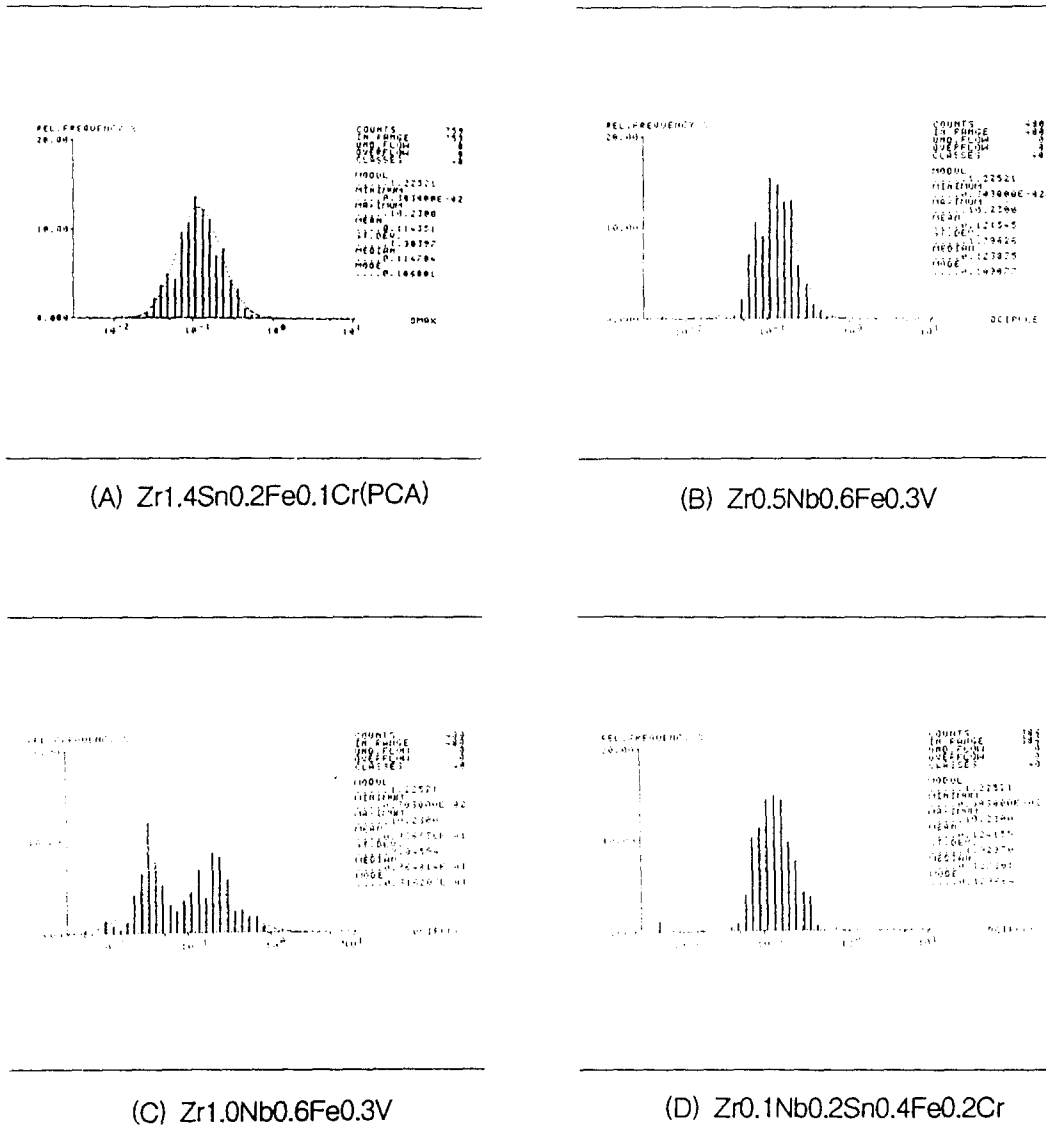


Fig. 7. Size distribution of precipitates in Zr-base alloys

합금에 대해 TEM사진을 갖고 image analyzer를 이용하여 석출물의 평균크기를 분석한 결과이다. PCA의 경우에 수백개의 석출물에 대해 크기를 측정된 결과, Fig. 7-A에서 보는 바와 같이 여러 크기의 석출물들이 고르게 분포되어 있는데 석출물 크기는 최소 $0.01\mu\text{m}$ 의 작은 석출물부터 최대 $1\mu\text{m}$ 의 커다란 석출물까지 분포한다. 평균 크기는 $0.114\mu\text{m}$ 로서 일반적으로 Zircaloy-4에서 보고되는 $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ 크기의 범위에 속한다. 0.5Nb 합금(Fig. 7-B)에 있어서도 석출물의 크기 분포는 PCA와

비슷한 경향을 보이는데 분포도의 폭이 약간 좁아지는 것을 알 수 있다. 그러나 1.0Nb 합금(Fig. 7-C)의 경우는 이와는 다른 분포도를 보이는데 크기 분포에 있어서 두 종류의 그룹을 형성한다. 이는 앞의 조직 사진에서 관찰된 바와 같이 둥근형의 $(\text{Zr},\text{Nb})(\text{Fe},\text{V})_2$ 석출물이 작은 크기에서 하나의 그룹을 형성하고 $\beta\text{-Zr}$ 상이 또 하나의 그룹을 형성하기 때문이다. Nb과 Sn이 미량 첨가된 합금(Fig. 7-D)에서는 좁은 분포폭을 이루며 평균 석출물 크기는 $0.124\mu\text{m}$ 로서 기존의 Zircaloy-4와 비슷한

Table 5. Precipitate sizes and weight gain of new Zr alloys

Alloy		Zr1.4Sn0.2Fe0.2Cr (PCA)	Zr0.5Nb0.6Fe 0.3V	Zr1.0Nb0.6Fe 0.3V	Zr0.1Nb0.2Sn 0.4Fe0.2Cr
Mean Size(μm)		0.114	0.121	0.826	0.124
Weight Gain (mg/dm^2)	Water, 550day	111	202	263	46.6
	220ppm Li, 160 day	992	4838	4650	3845

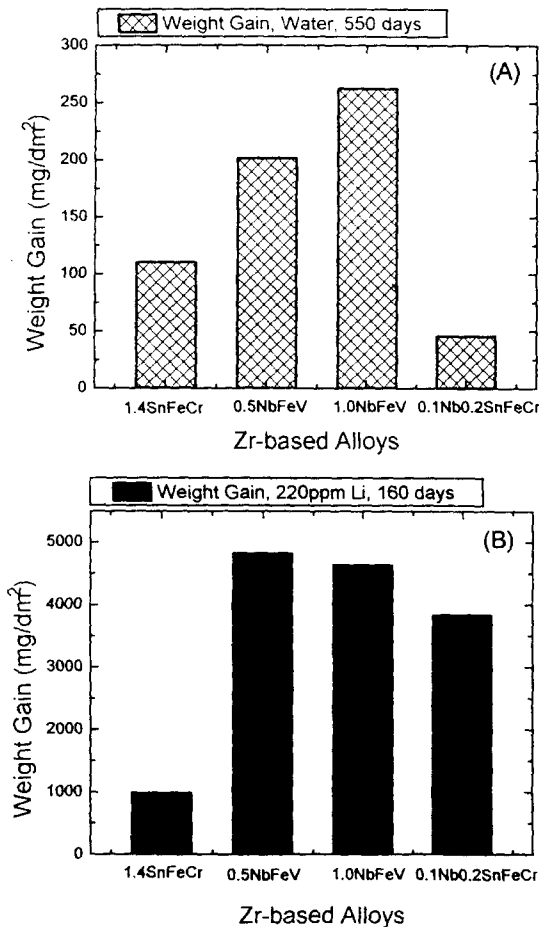


Fig. 8. Corrosion of new Zr alloys in water and 220ppm Li solution at 350°C

크기를 갖는다.

일반적으로 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기와 내식성과는 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다³⁰⁾. 즉 BWR(Boiling Water Reactor) 분위기에서는 석출물이 작은 것이 유리하지만 PWR(Pressurized Water Reactor) 분

위기에서는 석출물이 너무 작아도 내식성은 감소하고 어느 크기 이상이 되어야 내식성은 증가하는 것으로 알려져 있다. Table 5는 본 연구에서 측정된 석출물의 평균 크기와 350°C, 물 분위기에서의 무게 증가 값을 나타내고 있다. 물에서와 220ppm Li 용액에서의 부식 거동은 약간 다르게 나타나는데 물에서 550일까지 시험했을 때 Zr0.1Nb0.2Sn0.4Fe0.2Cr 합금이 가장 낮은 무게 증가를 나타내지만 220ppm Li 용액에서는 PCA가 가장 낮은 무게 증가를 나타낸다. 이런 석출물 크기와 부식시험 결과를 가지고 상호 관계를 조사해 보았으나 아무런 상관관계를 찾을 수가 없었다. 이같은 결과로 부터 석출물의 크기가 부식에 영향을 미치는 현상은 합금 조성을 동일하게 유지하고 단지 열처리 변수만 바꾸어서 석출물의 크기를 변화시켰을 경우에 서로 상호 관계를 나타낼 수 있는 것이지 본 연구에서와 같이 합금 조성이 서로 다를 경우는 석출물의 크기 변화는 부식에 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다. 즉 합금 조성이 다르면 석출물 분포나 크기보다는 합금 원소의 영향이 훨씬 더 지배적으로 부식에 영향을 미친다고 할 수 있다.

Fig. 8은 부식 시험 결과를 도표로서 나타낸 것인데, PCA가 물이나 220ppm Li 조건에서 내식성이 매우 우수하며 Nb이 0.5 wt% 이상 첨가된 합금은 두 조건에서 모두 내식성이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

4종류의 Zr합금에서 생성되는 석출물 특성에 관하여 TEM/EDX를 이용하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PCA합금에서는 HCP $Zr(Cr,Fe)_2$ 석출물이 주로 생성되며 일부에서는 tetragonal $Zr_2(Fe,Si)$ 석출물이 관찰되었다.

2) $Zr_{0.5}Nb_{0.6}Fe_{0.3}V$ 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.

3) $Zr_{0.1}Nb_{0.2}Sn_{0.4}Fe_{0.2}Cr$ 합금에서는 일반적으로 Zircaloy-4에서 주로 관찰되는 $Zr(Cr,Fe)_2$ 석출물이 생성되며 0.1Nb 첨가는 석출물 형성에 기여하지 않는다.

4) β -Zr이 생성되는 1.0Nb합금을 제외하고는 세 종류 합금에서 석출물 크기는 약 $0.1\mu m$ 로 관찰되었으며 여러 조성의 합금에서 관찰된 석출물 크기와 $350^\circ C$ 에서의 부식 특성과는 관계가 없는 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. D. Charquet, R. Hahn, E. Ortlieb, J.P. Gros and J.F. Wadier: ASTM STP **1023**, (1988) 405
2. B. Vandersande and A.L. Bement: J. Nucl. Mat. **52** (1974) 115.
3. R.A. Versaci and M. Ipohorski: J. Nucl. Mat. **116** (1983) 321.
4. D. Arias, T. Pakcios and C. Turriuo: J. Nucl. Mat. **148** (1987) 227.
5. R. Comstock, et al.: Workshop on Second phase Particle and Matrix Properties of the Zircalloys, Erlangen, Germany, July 1-2, (1985) 25.
6. R. Kuwae and Coli: J. Nucl. Mat. **119** (1983) 229.
7. A. Miquet, D. Charquet, C. Michaut and C. H. Allibert: J. Nucl. Mat., **105** (1982) 142.
8. N. Bangaru, et al.: ASTM STP **939** (1987) 341.
9. X.Y. Meng: J. Nucl. Mat. **132** (1985) 80.
10. D. Charquet, et al.: ASTM STP **939** (1987) 431.
11. 정용환, 임갑순, 최종술: 대한금속학회지, 제28권, 제10호 (1990) 917.
12. X. Meng and D. Northwood: J. Nucl. Mat. **132**, (1985) 126.
13. C. Eucken, et al.: ASTM STP **1023** (1989) 113.
14. K. Huang and C. Tasai: J. Nucl. Mat. **136**, (1985) 16.
15. M. Inagaki, et al.: Workshop on Second phase Particle and Matrix Properties of the Zircalloys, Erlangen, Germany, July 1-2, (1985) 25.
16. J.S. Yang and R.R. Adamson: ASTM STP **1023** (1989) 451.
17. O.T. Woo, J.C. Carpenter, J.A. Sawucju and S.K. Macewen: J. Nucl. Mat. **172** (1990) 71.
18. X. Meng and D. Northwood: ASTM STP **1023** (1989) 478.
19. D.O. Northwood, X. Meng and B.O. Warr: ASTM STP **1132**, (1991) 156.
20. E.V. Vitikainer and P. Nenoner: J. Nucl. Mat. **78** (1078) 362.
21. G.K. Dey and S. Banerjee: J. Nucl. Mat. **125** (1984) 219.
22. X.Y. Meng and D.O. Northwood: J. Nucl. Mat. **137** (1986) 217.
23. T. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae: ASTM STP **1245** (1994) 437
24. G.P. Sabol, R.I. Comstock, R.A. Weiner, P. Larouere and R.N. Stanatz: ASTM STP **1245** (1994) 724
25. C. Miyake and K. Gotoh: J. Nucl. Mat. **184** (1991) 212
26. 정용환, 김창호: 대한금속학회지, 제33권, 제5호 (1995) 682
27. 정용환, 김영석: 한국재료학회지, 제5권, 제4호 (1995) 458
28. D. Charquet, J.P. Gros and J.F. Wadier: International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991)
29. C.E.L. Hunt and P. Niessen: J. Nucl. Mat. **38** (1971) 17.
30. F. Garzarolli, R. Schumann and E. Steinberg: ASTM STP **1245** (1994) 709.