

Fe 첨가에 따른 지르코늄합금의 재결정 가속화

김영석, 심환수, 정용환

한국원자력연구소

요 약

첨가원소에 따른 지르코늄합금의 재결정화 거동이 조사되었다. Zr-1.0 wt.% Nb-0.4 wt.% Sn 합금에 V, Mo 및 Fe의 소량첨가원소를 각각 0.3 wt. % 첨가시켜 판재로 가공후 500-600 °C에서 열처리 시간에 따른 경도변화 및 미세조직변화를 추적하였다. Fe가 첨가안된 Zr-1.0 wt.% Nb-0.4 wt.% Sn 합금과의 재결정현상을 비교할 때, 0.22 wt.%의 Fe의 첨가는 지르코늄합금의 재결정을 가속화시켰다. 그러나 소량의 V 또는 Mo의 첨가는 지르코늄합금의 재결정을 더디게 하였으며, 경도의 증가를 야기시켰다. 본연구결과는 지르코늄합금에 미소첨가되는 Fe가 지르코늄의 격자확산 및 치환확산을 가속한다는 것을 확증적으로 보여주는 것으로, 중성자 조사조건에서 증폭해서 나타나는 조사성장, 부식, 크립등의 여러가지 현상들 (irradiation induced phenomena)도 미소첨가된 Fe의 재배열과 관계가 있는것으로 사료된다.

1. 서론

핵연료봉 재료인 Zircaloy-4 나 Zr-2.5 wt.% Nb 중수로 압력관은 노내에서 운전되면서 하중이 걸리지 않은 상태에서도 길이가 증가하는 중성자 조사에 의한 조사성장 (irradiation growth)을 보인다. 따라서 핵연료집합체 및 중수로 압력관은 설계수명동안에 일어날 수 있는 조사성장에 대한 충분한 안전여유도가 있도록 설계되어야 한다. 특히 중수로 압력관과 같이 설계수명 30년의 구조물에서는 조사성장에 대한 충분한 설계여유도가 있도록 설계되어야 하지만, 지금까지 30년까지의 노내성능자료가 없는 상태이므로 항상 관심을 갖고 조사선량에 따른 압력관의 조사성장 거동을 감시해야 한다. 러시아의 Nikulina등은 Fe량을 0.3 - 0.5 wt.% 까지 첨가한 새로운 합금 (E-635 합금, Zr-1Nb-1Sn-0.5Fe)을 개발하였으며, 이합금은 Zr-2.5 wt.% Nb합금에 비하여 거의 조사성장이 없는 특징을 갖는다 [1]. 그러나 Fe량이 많이 첨가한 E-635합금이 매우 우수한 조사성장 내성을 보이는가에 대한 충분한 이해는 부족한상태이다. 단지 동일 조건에서 조사한 Zr-2.5 wt.% Nb과의 비교를 통하여 조사성장의 가속화 현상은 c-형 전위의 갑작스런 농도증가와 연관하다는 가설을 제시하고 있다. 한편 Holt등[2]도 CANDU 발전로에서 운전된 Zr-2.5 wt.% Nb 압력관의 조사성장을 조사한 결과, Fe량이 1000 ppm정도로 많이 첨가된 압력관은 Fe량이 적게 첨가된 압력관에 비해서 상대적으로 낮은 조사성장을 보인다는 흥미로운 사실을 제시하였다. 다시말해서 이들 실험적인 사실은 지르코늄합금에 소량 첨가된 Fe가 지르코늄합금의 제반성질을 크게 변화시킬 수 있다는 것을 제시하고 있다. 이러한 것을 입증하는 또하나의 실험결과는 Hood등 [3-4]의 제시한 Fe 첨가에 따른 지르코늄 격자확산의 가속화이다. 따라서 지르코늄합금의 조사성장 거동은 Fe첨가에 따른 지르코늄합금의 제반특성변화와 연관한 것으로 사료된다.

따라서 본연구의 목적은 Fe 소량첨가에 따른 지르코늄합금의 특성변화를 조사하는 것이다. 이를 위하여 본연구에서는 Zr-1.0Nb-0.4Sn 합금에서 첨가원소로 0.3 wt.% 의 V, Mo 및 Fe 를 첨가하여, 첨가원소에 따른 재결정화 현상을 비교.조사하였다. 각각의 지르코늄합금을 판재로 가공한후 열처리 온도를 500 - 600 °C에서 열처리 시간을 변화시켰으며, 재결정화정도를 판단하기 위하여 경도 및 미세조직을 열처리 시간에 따라 조사하였다.

2. 실험방법

Fe 첨가에 따른 재결정화 현상을 조사하기 위하여 Zr-1.0 wt.% Nb-0.4 wt.% Sn 합금

(A-1합금) 및 추가로 V, Mo 및 Fe 등이 각각 0.3 wt.% 첨가된 3종류의 합금들 (A-2, A-3 및 A-4 합금)이 제조되었다. 표1은 이들 지르코늄합금의 설계조성과 실조성을 나타낸다. Nb 과 Sn은 0.95 ± 0.1 wt.% 및 0.4 ± 0.06 wt.% 으로 비교적 정확하게 조성제어가 이루어졌다. 그러나 첨가원소는 그목표량은 0.3 wt.% 이지만, 측정치는 0.42 wt.% V, 0.31 wt.% Mo 및 0.22 wt.% Fe로 각각 나타났다.

지르코늄합금은 4번의 전자빔용해 공정으로 녹인후 아래의 여러공정을 거쳐 판재로 가공되었다: 4번의 전자빔용해, 1050 °C, 0.5h 조건에서의 β 균질화처리 및 급냉, 600 °C 에서 3시간 중간열처리, 냉간압연 (50% 두께감소) 및 500 - 600 °C 에서 최종진공열처리가 수행되었다. 이때 열처리시간은 최대 40 시간까지 수행되었다. 열처리 시간에 따른 재결정화 정도를 평가하기 위하여, 시편의 경도 및 미세조직등이 평가되었다. 시편의 경도는 마이크로비커스 경도계로 측정하였다. 경도값은 7개 이상의 측정치의 평균값이 제시되었다. 첨가원소의 분포를 조사하기 위하여 SEM 및 TEM에 의한 미세조직평가도 수행되었다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 Zr-1.0Nb-0.4Sn 합금계를 대상으로 550 °C에서 열처리 하였을 때, 열처리 시간에 따른 경도변화를 나타낸다. 열처리전 초기상태에서 가장 높은 경도를 나타내는 것은 V이 첨가된 A-2 합금이었으며, Mo, Fe가 각각 첨가된 A-3, A-4 합금의 순서로 경도가 감소하였다. 가장 낮은 경도를 보이는 것은 어떠한 첨가원소도 없는 A-1합금이였다. 이결과는 첨가원소량이 많아지면, 지르코늄합금의 경도는 증가한다는 것을 나타낸다. 그러나 V이 첨가된 A-2 합금이 가장 높은 경도를 보이는 것이 순수한 V만의 효과인지, 아니면 첨가량이 많아서 발생한 것인지는 분명하지 않다. 550 °C에서 열처리하면, A-1 과 A-4 합금은 5시간 이상 열처리시 경도값이 급격하게 감소된후 포화된 값을 보였다. 이것은 550 °C에서 5시간이상 열처리하면, Fe 첨가에 무관하게, 거의 완전 재결정이 일어났다는 것을 보여준다. 반면, V이 첨가된 A-2합금은 550 °C에서 20시간까지 열처리를 하더라도 경도의 감소는 거의 없으며, Mo가 첨가된 A-3합금도 15시간 이상 열처리를 수행해야만 재결정으로 인한 약 60 VHN 정도의 경도의 감소를 보였다. 즉, A-1 및 Fe가 첨가된 A-4 합금은 V 또는 Mo가 첨가된 A-2 및 A-3의 두합금에 비해서 재결정이 빠르게 진행되었지만 Fe 첨가에 따른 재결정화 효과는 분명치 않다. 그림 2는 이들 4종류의 합금을 550 °C에서 20시간 열처리후에 나타난 미세조직 사진이다. 첨가원소가 없는 A-1합금과 Fe가 첨가된 A-2합금은 그림 1의 경도값의 변화에서 예측한 대로 완전 재결정된 조직을 보이지만, V 또는 Mo가 첨가된 A-3 와 A-4 합금은 완전재결정이 일어나지 못하여 국부적으로 아직도 남아있는 가공조직이 관찰되었다. 그림 1, 2에 제시된 결과는 결론적으로 V 또는 Mo의 첨가는 재결정 속도를 느리게 한다는 것이다. 그러나 Fe첨가가 재결정에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 것은 분명하지 않다.

Fe의 첨가가 지르코늄합금의 재결정거동에 미치는 영향을 보다 명확히 관찰하고자 열처리 온도를 500 °C로 낮춰 열처리 시간에 따른 경도변화 및 미세조직이 조사되었다. 그림 3은 500 °C에서 열처리 시간에 따른 경도변화를 보여준다. 550 °C 에서 국부적인 재결정을 보인 A-2 및 A-3 합금은 500 °C에서는 거의 재결정이 일어나지 않아 20시간 열처리후에도 경도의 감소가 거의 없다. 한편, 첨가원소가 전혀 없는 A-1합금은 500 °C에서는 20시간 열처리를 하여도 경도가 거의 없는 반면, Fe가 첨가된 A-4합금은 500 °C, 20시간 열처리시 경도의 급격한 감소를 보였다. 이러한 경도의 급격한 감소는 그림 4에 나타난 바와 같이 A-4합금에서만 재

결정이 일어났기 때문이다. 반면 A-1 합금은 재결정이 일어나지 않아 가공조직을 그대로 유지하였다.

그림 3 및 4의 결과는 Zr-1.0Nb-0.4Sn 합금에서 Fe의 첨가는 재결정을 가속화한다는 것을 보여준다. Fe의 첨가에 따라 지르코늄 합금의 재결정이 가속화 된다는 것은, 재결정 과정이 thermally activated process이기 때문에, Fe가 α -지르코늄 기지상에서의 지르코늄 확산을 증대시켰다는 것을 의미한다. Hood [3, 4]도 Fe는 α -지르코늄의 확산을 제어하는 주요인자라고 제시하고 있다. 따라서 본연구결과는 지르코늄 합금에서의 물질이동속도가 Fe의 농도에 따라 증대된다는 것을 입증하는 결과로 볼수있다. Fe가 지르코늄의 확산에 영향을 미치는 것은 Hood에 따르면 Fe 와 vacancy간의 결합으로 인한 확산속도의 증대 때문인 것으로 보고되고 있다. A-4 합금에서 Fe에 의한 재결정 가속화현상이 일어나기 위해서는 Fe가 지르코늄 기지상에 용해되어야 하며, EDAX 분석결과에 따르면 Fe는 지르코늄 기지상에 용해되어 있으며 일부는 석출물로도 존재하였다 (그림 5).

4. 결 론

Zr-1.0 wt.% Nb-0.4 wt.% Sn 합금에 Fe를 소량 첨가하면 첨가되지 않을 때보다도 재결정의 가속화 현상이 일어났다. 그러나 V 또는 Mo 등의 첨가는 Zr-1.0 wt.% Nb-0.4 wt.% Sn 합금의 재결정 속도를 아주 느리게 하였으며, 경도를 증가시켰다. 본연구결과는 지르코늄 합금에 미소첨가되는 Fe가 지르코늄의 격자확산 및 치환확산을 가속한다는 것을 확증적으로 보여주는 것으로, 중성자 조사조건에서 증폭해서 나타나는 조사성장, 부식, 크립등의 여러가지 현상들 (irradiation induced phenomena)도 미소첨가된 Fe의 재배열과 관계가 있는 것으로 사료된다. 그러나 Fe가 기지상에 고용되어 있는 양 및 석출물 형태관련 구체적인 결과가 미흡한 상태이며, 앞으로 이에 대한 연구가 수행될 예정이다.

5. 참고문헌

- [1] V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, A. V. Kozlov, S. A. Averin, S. V. Kolbenkov, A. E. Novoselov, "Influence of neutron irradiation on dislocation structure and phase composition of Zr-base alloys", presented at the 11th international symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Germany, 1995.
- [2] R. G. Flerk, J. E. Elder, A. R. Causey, and R. A. Holt, Proc. "Variability of irradiation growth in Zr-2.5Nb pressure tubes", ASTM STP 1132, p168.
- [3] A. D. King, G. M. Hood and R. A. Holt, J. Nucl. Mater. 185 (1991) 174.
- [4] G. M. Hood, H. Zou, R. J. Schultz, J. A. Roy and J. A. Jackman, J. Nucl. Mater. 189 (1992) 226

Table 1. Chemical Composition of Zirconium Alloys with Different Alloying Element

Alloys	Target Composition	Measured Composition
A-1	Zr-1Nb-0.4Sn	-
A-2	Zr-1Nb-0.4Sn-0.3V	Zr-0.95-0.47Sn-0.42V
A-3	Zr-1Nb-0.4Sn-0.3Mo	Zr-0.94Nb-0.34Sn-0.31Mo
A-4	Zr-1Nb-0.4Sn-0.3Fe	Zr-0.94Nb-0.41Sn-0.22Fe

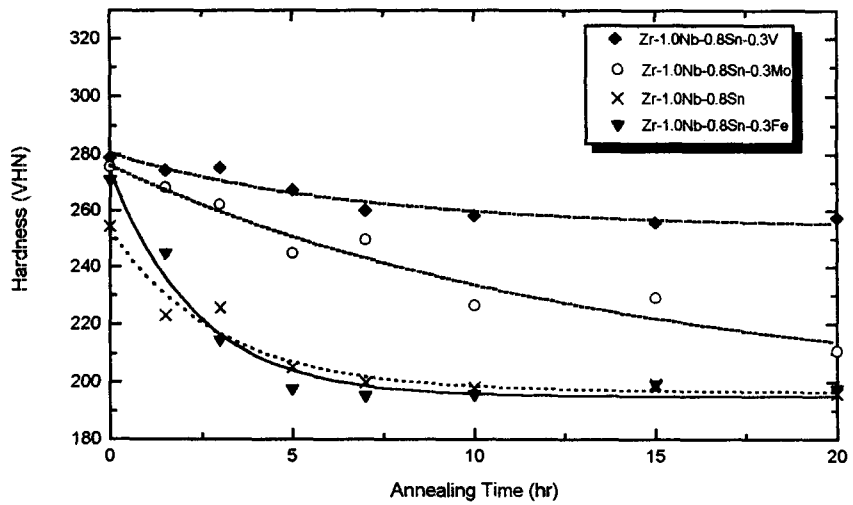


Fig. 1 Variation of Hardness of Zr Alloys with Annealing Time at 550°C

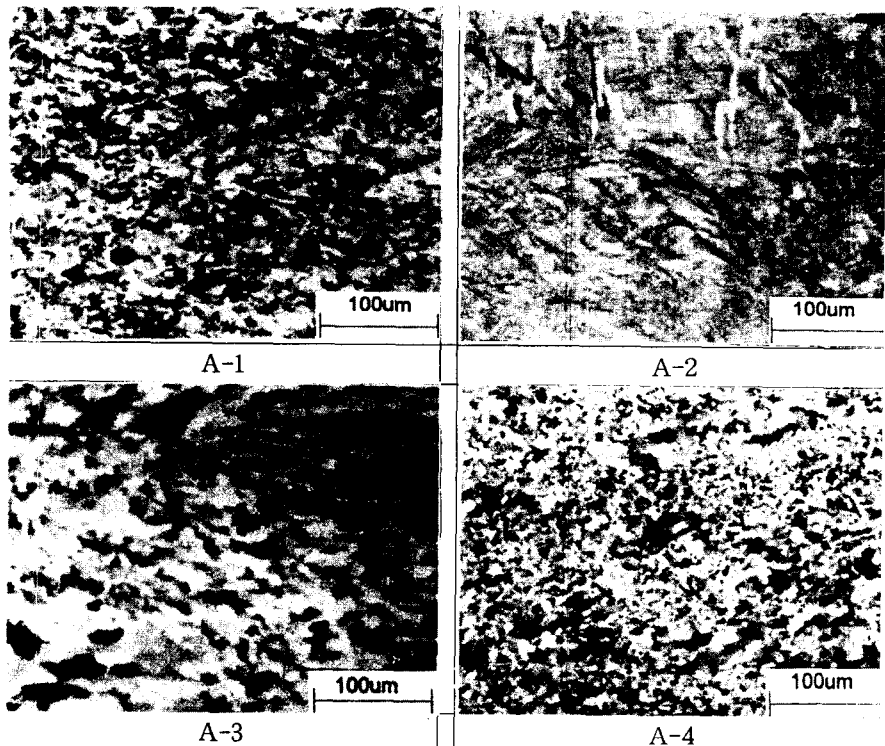


Fig. 2 Variation of Microstructure of Zr Alloys after Annealing at 550°C for 20h (×200)

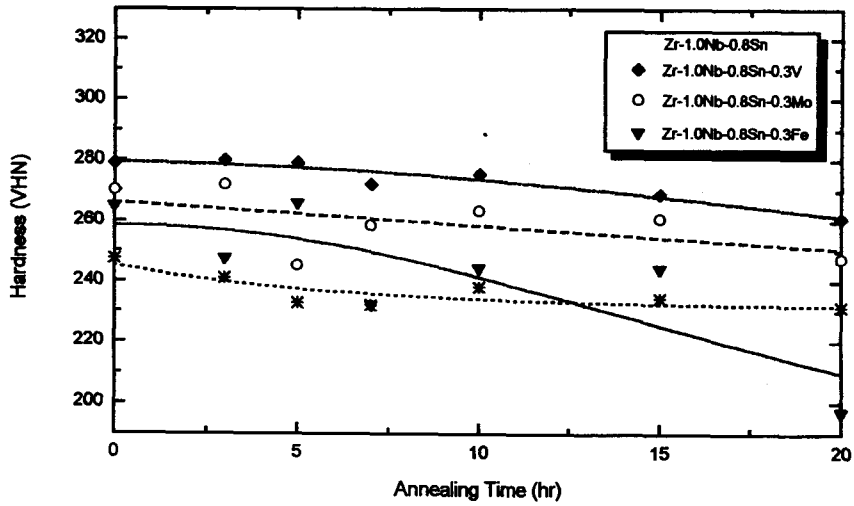


Fig. 3 Variation of Hardness of Zr Alloys with Annealing Time at 500°C

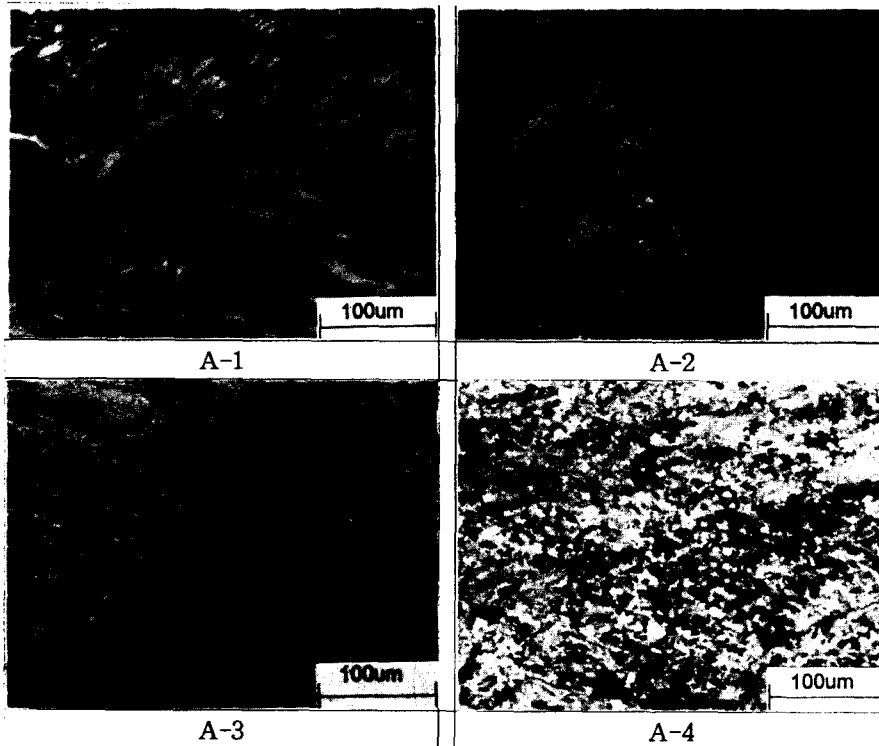


Fig. 4 Variation of Microstructure of Zr Alloys
after Annealing at 500°C for 20h ($\times 200$)

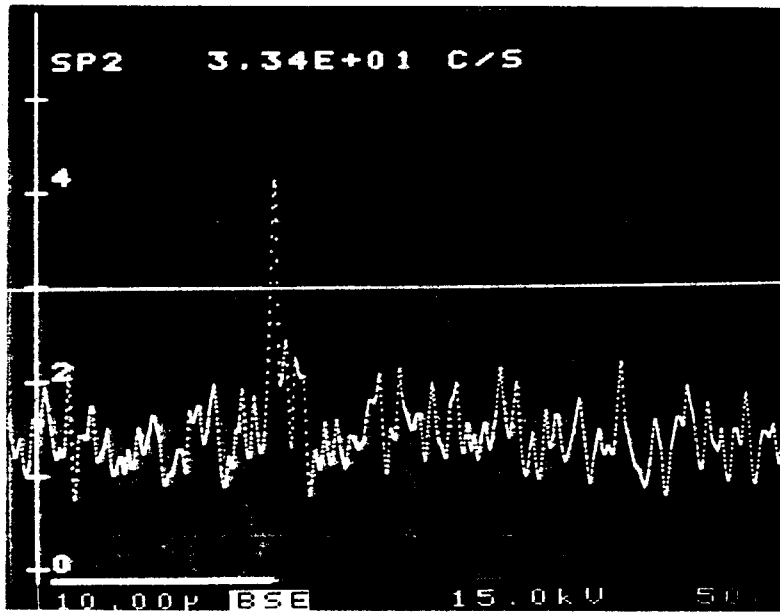


Fig. 5 Distribution of Fe in the Zr-1.0Nb-0.8Sn-0.3Fe
after Annealing at 500°C for 20h ($\times 5000$)