

Zircaloy-4 합금의 Nodule형 부식에 미치는 열처리 온도의 영향

鄭龍煥 · 崔鐘述 · 任甲淳*

연세대학교 공과대학 금속공학과

*한국원자력연구소 핵연료재료연구소실

Effect of Annealing Temperature on the Nodular Corrosion of Zircaloy-4 Alloy

Yong Hwan Jeong, Chong Sool Choi and Karp Soon Rheem*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

**Department of Nuclear Fuel Material, Korea Atomic Energy Research Institute,
Dae Jeon, 305-353*

Abstract

The nodular corrosion behavior of Zircaloy-4 alloy was investigated by autoclave test at 500 °C under 1500 psi for the specimens quenched into water from 700°C, 800°C, 900°C, and 1050°C.

It was observed that the corrosion resistance of Zircaloy-4 specimen increased with increase in annealing temperature, and annealing at α -region temperatures resulted in nodular corrosion while annealing at the temperature range of $\alpha+\beta$ and β did not show nodular corrosion.

It was also found that the size of nodule formed on the surface of the specimens increased with increase in exposure time in autoclave, but the total number of nodule remained unchanged. The corrosion of furnace-cooled specimens progressed mostly in the interior of grains where Fe and Cr alloying elements were largely depleted during the cooling process. However, the grain boundary seemed to act as a barrier to the nodular corrosion.

From combining the present results with other works, it is suggested that the nodules nucleate in the local region where some of alloying elements are depleted.

1. 서 론

원자력 발전소의 노심 재료로 사용되고 있는 Zircaloy 합금에서, 부식현상은 현재 가장 심각한 문제점으로 대두되고 있으며, 앞으로는 원전의 운전조건이 핵연료의 연소도와 가동온도를 동시에 증가시키려는 경향으로 진행되고 있으므로 부식문제는 더욱

심각해질 것이다. 따라서 이의 해결을 위한 연구의 일환으로 Zircaloy 합금에서 열적, 기계적 처리에 의한 재질개선 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,6)}

원자력 발전소 가동중에 발생하는 Zircaloy 합금의 부식형태는 크게 나누어, 가동조건에 따라 균일부식(uniform corrosion)과 nodule형 부식(nodular corrosion)으로 대별되는데, 균일부식은 균일한 산화막

두께를 유지하며 점점 두꺼워지면서 조기의 검은색 산화막이 회색 산화막으로 변해가는 현상^{7,9)} 이고, nodule형 부식은 Zircaloy 표면에서 국부적인 산화가 가속현상이 발생하여 회색의 산화막이 렌즈모양으로 성장해가는 현상이다. 이런 형태의 nodule형 부식은 핵연료 피복관의 건전성에 지명적인 영향을 끼치므로 이에 대한 방지대책과 부식기구를 연구하는 것은 매우 중요하다고 생각된다.

Nodule형 부식 현상에 대해, 아직까지 만족할만한 부식기구나 방지대책은 밝혀지지 않고 있는 실정이나 최근의 많은 연구를 통해서¹⁰⁻¹⁸⁾ nodule형 부식기구에 대한 몇가지 이론이 제시된 바 있다. Nodule은 Zircaloy 합금내에 존재하는 석출물이나 결정립계에 발생한다는 이론^{14,16)} 과 기지금속내에 과포화 상태로 존재하는 합금원소가 고갈되는 영역에서 nodule이 발생된다는 이론^{4,11)} 등이 많은 연구자들의 주목을 끌고 있으며, 이외에 같은 합금에서 결정립마다 부식속도가 다르기 때문에 nodule이 생성된다는 이론^{13,18)} 과 산화막 성장시 기지금속에 소성변형이 유발되어 부식이 가속된다는 이론¹²⁾ 도 제시된 바가 있다.

따라서 본 연구에서는 Zircaloy-4 합금을 α , $\alpha+\beta$ 및 β 온도영역에서 열처리한후, 열처리 온도에 따라 달라지는 여러 형태의 α 조직에 대해 nodule형 부식 특성을 조사하였다. 또한 nodule형 부식기구를 자세히 조사하기 위해, β 열처리후 서냉하여 얻은 조대한 결정립 시편에 대해 부식시험을 행한후, 미세조직 변화와 합금원소 분포결과를 부식시험 결과에 연관시켜 nodule의 생성기구를 규명하고자 하였다. 그리고 시편의 표면조건이 nodule형 부식에 미치는 영향도 아울러 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Zircaloy-4 시편은 Teledyne Wahchang Albany Co. 로 부터 구입한 두께 약 2.1mm 의 판재로서, 제조공정에 따라 α 구역에서 소둔한 재료이며 합금의 조성은 표 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Zircaloy-4 alloy

Element	Sn	Fe	Cr	Zr
Wt. %	1.49	0.20	0.11	Bal.

Impurities in ppm : O ; 1380, C ; 170, N ; 30, H ; 6

위의 재료를 2×3 cm 크기로 절단하여 진공도 약 10^{-4} Torr의 석영관에 넣어서 밀봉시킨후, $700^\circ\text{C}(\alpha)$, $800^\circ\text{C}(\text{high } \alpha)$, $900^\circ\text{C}(\alpha+\beta)$, $1050^\circ\text{C}(\beta)$ 온도에서 각각 30분 동안 가열한 다음, 수냉하여 여러 형태의 α 조직을 갖는 시편을 준비하였다. 이들 열처리 시편을 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 다음, 아세톤과 증류수로 세척하고 건조시켜 부식 시편으로 사용하였으며, 부식시험전 초기부계(Wo)를 측정하였다. 시편의 조직관찰은 불산(10%) + 질산(45%) + 증류수(45%)의 혼합 용액으로 시편을 부식시킨 후, 편광 현미경을 사용하여 관찰하였다. 부식시험은 500°C , 1500 psi 조건에서 autoclave를 이용하여 ASTM G-2 방법에 따라 실시하였다. Autoclave내에 준비된 시편을 넣고 Autoclave 부피의 약 25%에 해당하는 고순도 증류수를 채운후, Ar gas를 주입시켜서 용기내의 산소를 제거한 다음, 가열시 온도가 120°C 에 도달하면 용존산소량을 최소로 줄이기 위해 10분동안 수증기를 배출시켰다. 계속해서 온도가 500°C 까지 도달되는 동안에 주기적으로 수증기를 배출시켜 실험조건인 1500 psi의 압력을 유지한후 일정시간동안 부식시험하였다. 부식시험이 끝난 시편은 무게변화(Wt)를 측정한후, 표면 또는 단면관찰을 실시하였다. 한편 재료 내적인 변화 이외에 시편의 표면조건이 nodule형 부식에 미치는 영향을 조사하기 위해 as-received 시편을 조대연마(SiC No.100), 미세연마(SiC No.1200), 초미세연마(Al_2O_3 0.05 μm), Pickling [불산(3%) + 질산(45%) + 증류수(52%)]하여 표면조건을 여러가지로 달리한후 위의 방법으로 부식시험 하였다.

3. 실험결과

Nodule형 부식특성

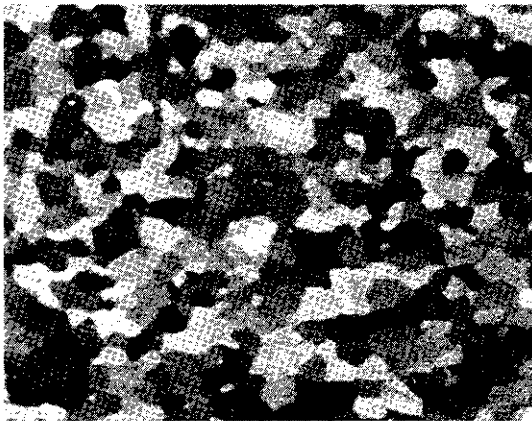
사진 1은 Zircaloy-4 합금을 α , $\alpha+\beta$, β 온도 구역에서 열처리한후 수냉하여 얻은 여러 형태의 α 조직을 나타낸 것이다. 사진 1-(a)는 as-received 조직으로서 가공중에 약 600°C 에서 재결정된 α 조직을 나타내며, 사진 1-(b)는 $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$ 변태온도 (약 810°C) 바로 아래인 800°C 에서 열처리한 시편의 조직으로서 as-received 시편에 비해 약간 조대한 등축정 결정립으로 구성되어 있다. 사진 1-(c)는 $\alpha+\beta$ 온도구역인 900°C 에서 열처리한 시편의 조직으로서 조대한 결정립내에 침상의 α 조직이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 사진 1-(d)는 β 온도 구역인 1050°C 에서 가열한

후 수냉한 조직으로서 매우 미세한 침상조직을 이루고 있다. 이 경우 β -급냉조직은 마르텐사이트 변태와 Widmanstätten 변태의 혼합 조직이 형성됨을 전보^{19,20)}에서 보고한바 있다.

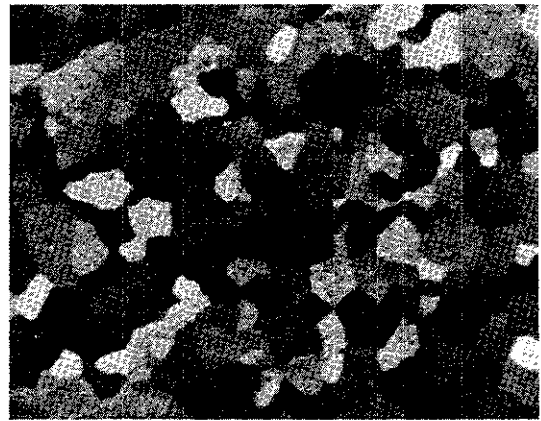
사진 2는 500°C, 1500psi 조건에서 24시간 및 48시간 부식시험한 후 시편의 표면상태를 관찰한 결과로서, 열처리 온도에 따라 nodule 발생의 유무가 뚜렷이 구별되고 있다. 즉 as-received (α)와 700°C(α)에서는 많은 nodule이 관찰되나, 800°C(high α)에서는 nodule 발생이 급격히 줄어들고, 900°C($\alpha+\beta$), 1050°C(β) 열처리 온도에서는 전혀 nodule이 발생되지 않았음을 알 수 있다. 또한 부식시간의 변화에

따른 nodule 변화양상을 살펴보면, 24시간 시험한 것과 48시간 시험한 것은 nodule의 초기생성위치나 발생 갯수에는 변함이 없이, 단지 nodule의 성장만이 진행되는 매우 특이한 양상을 관찰할 수 있다. 이는 nodule의 발생과정이 재료내부의 특정위치에서 선택적으로 발생하여 진행된다는 것을 의미하는 것으로서 nodule은 부식시간과 더불어 계속해서 발생되는 것이 아니고, 단지 성장만 하는 것임을 알 수 있다.

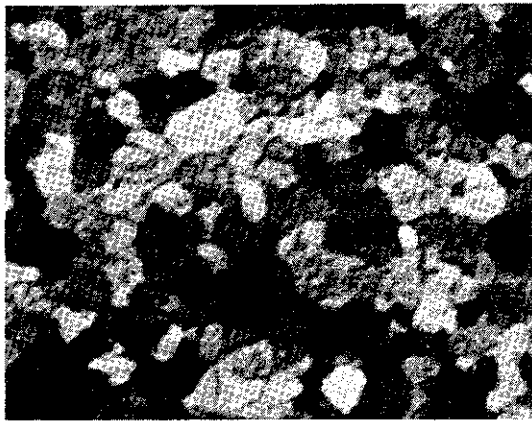
그림 1은 24시간 부식시킨 시편의 무게증가와 nodule 점유율(nodule coverage)을 열처리 온도에 대해서 나타낸 것으로서, 이는 열처리 온도에 따른 무게증가량과 nodule 점유율간의 상관관계를 쉽게 알



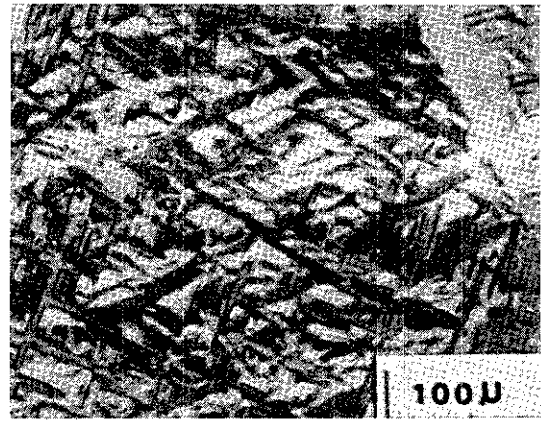
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 1 Optical micrographs varying with annealing temperature in Zircaloy-4 alloy.

(a) as-received(α) (b) 800°C(high α) (c) 900°C($\alpha+\beta$) (d) 1050°C(β)

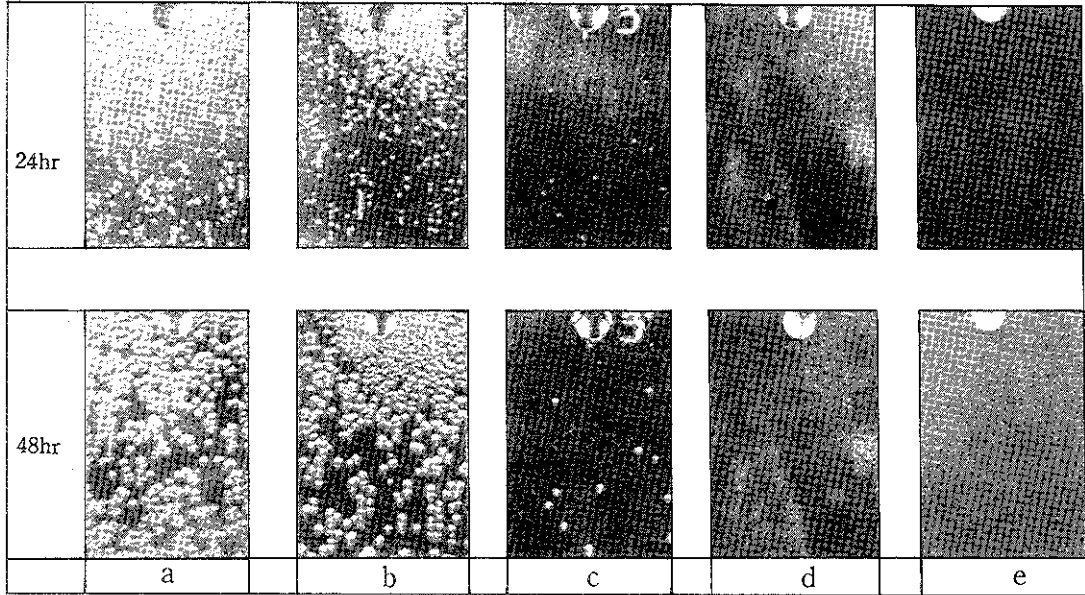


Photo 2 Effect of annealing temperature on nodule appearance after corrosion test at 500°C for 24h and 48h.

(a) as-received (b) 700 °C (c) 800 °C (d) 900 °C (e) 1050 °C

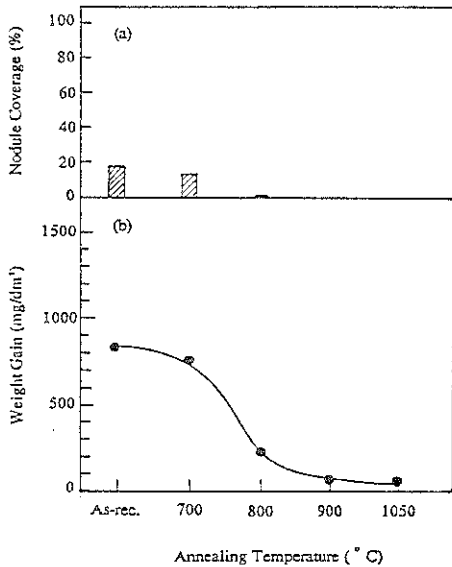


Fig. 1 Effect of annealing temperature on nodule coverage (a) and weight gain (b).

아볼 수 있다. 즉, 800 °C 이상의 온도에서 열처리 할 경우 무게증가와 nodule 점유율이 급격히 감소하는 현상으로 미루어볼때 이 온도 이상에서는 내식성이 상당히 향상됨을 알 수 있으며, 이런 결과는 사진 2의 표면관찰 결과와 매우 잘 일치하는 것으로서, 열처리에 따른 미세조직 변화가 nodule의 생성, 발달 그리고 전체 부식정도에 크게 영향을 미침을 간접적으로 알 수 있다.

그림 2는 as-received 시편에서 부식시간에 따른 무게증가를 단계적으로 관찰한 결과이다. 부식시간의 경과에 따른 무게증가 변화는 6시간 이후부터 급격히 증가하는 경향을 보였다. 사진 3은 이런 변화에 대응하는 산화막의 발달과정을 자세히 조사하기 위해서 부식시간에 따른 산화막의 단면과 표면을 관찰한 결과이다. 2시간까지의 시험에서는 단면과 표면에서 nodule은 나타나지 않고 균일산화막을 유지하고 있으나, 6시간이 지나서 nodule형 산화막이 형성되는 것이 단면사진에서 관찰 되었으며, 표면에서도 회색의 nodule이 거의 원형으로 형성된 것을 볼 수 있다. 시간이 지남에 따라 이런 nodule은 렌즈 모양의 전형적인 nodule형 산화막으로 성장되는 과정을 볼 수 있고, nodule형 산화막내부에는 많은 균

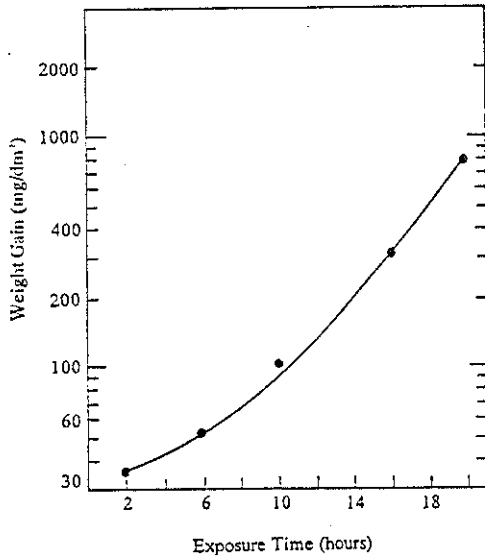


Fig.2 Weight gain of as-received specimen as a function of exposure time at 500 °C.

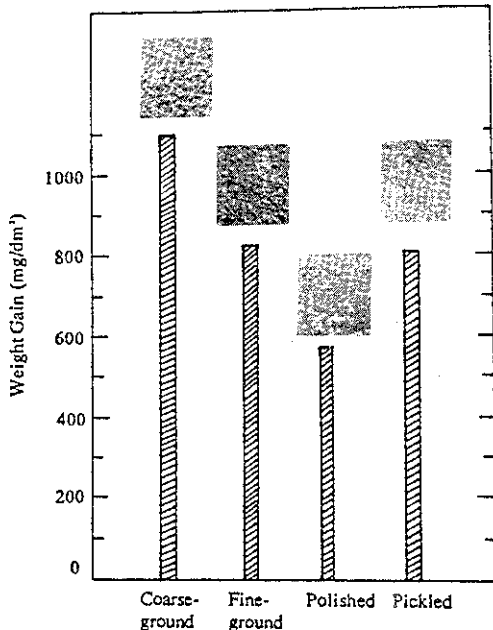


Fig.3 Effect of surface treatment on weight gain and nodule appearance.

열이 존재함을 알 수 있다. 따라서 그림 2의 무게증가 변화결과와 nodule 발생과의 관계를 볼때, 2-6시간 사이에서 발생하는 nodule이 부식을 가속시키는 데 직접적으로 작용한다는 사실을 알 수 있다.

또한 전보²¹⁾에서 SEM 관찰을 통해 nodule형 산화막의 구조를 밝힌 바에 의하면 nodule 내에는 많은 수평 또는 수직 균열이 존재하는 것으로 보고한 바 있다. 이러한 산화막내의 균열은 균일부식(uniform corrosion) 현상에서도 부식이 심할 경우 나타나는 현상으로서, 다음과 같이 nodule형 산화막내의 균열 발생을 설명할 수 있다. 일반적으로 Zr 합금에서 산화막이 생성될때는 ZrO_2 와 Zr의 부피비, 즉 Pilling-Bedworth비가 1.56으로²²⁾ 높기 때문에 약 60% 정도의 부피팽창이 수반되며, 산화막 내부에는 압축응력이 생기게 된다.²³⁾ 산화막이 점점 두꺼워져서 압축응력이 어느 일계점에 도달하면 산화막은 내부응력을 견디지 못하여 인장응력을 받는 표면이 파단되어 균열이 발생되게 된다. 일단 균열이 발생되면 산화반응이 빠르게 진행되어 부식이 국부적으로 가속되고, 이런 과정의 반복으로 인해 nodule의 성장은 사진 3에서 관찰된 바와 같이 많은 균열을 함유하는 렌즈형 산화막으로 진행된다.

Nodule형 부식에서의 표면조건의 영향

그림 3은 시편의 표면조건이 nodule형 부식에 미치는 영향을 조사한 결과로서, as-received 시편을 24시간 부식시켰을때 무게 증가량과 시편표면의 부식 정도를 함께 나타냈다. 그림에서 보는 바와같이 무게증가량은 조대연마(무게증가 : 1,100mg/dm²), 미세연마(무게증가 : 800mg/dm²), 초미세연마(무게증가 : 600mg/dm²) 순으로 감소하는 경향을 보였다. 한편 Pickling 시편은 무게증가량이 800mg/dm²으로서 미세연마 시편과 거의 같게 나타났다. 이는 Pickling시, 각 결정립마다 etching 정도의 차이에 기인되어 표면에 상당한 거칠기가 형성되었기 때문이라 생각된다. 따라서 시편의 표면 거칠기가 증가할수록 nodule형 부식이 잘 일어난다고 볼 수 있는데, 이는 일반적인 부식에서 나타나는 현상과 마찬가지로 표면 거칠기가 커질수록 단위면적당 표면적의 증가로 부식반응이 촉진되고, 따라서 국부적인 부식가속 현상이 발생하여 nodule 발생이 더 잘되는 것으로 생각된다. 한편 이런 결과를 앞서 관찰한 열처리 온도의 영향(사진 2)과 비교해 볼때, 열처리 조건 변화에 따른 부식특성은 nodule의 발생 유·무로 현저한 차

이가 생기지만, 동일한 열처리 시편에 대해 단지 표면조건만을 변화시킬 경우는 nodule 생성량은 큰소
한 차이를 보임으로서, 결국 nodule 발생의 주원인은
시편의 외적인 영향보다는 시편내부의 미세조직 변
화에 주로 지배된다고 결론 지을 수 있다.

4. 고 찰

Nodule형 부식기구

최근에 들어와서 제안된 nodule형 부식기구 중
많은 연구자들이 관심을 갖는 2종류의 부식기구에

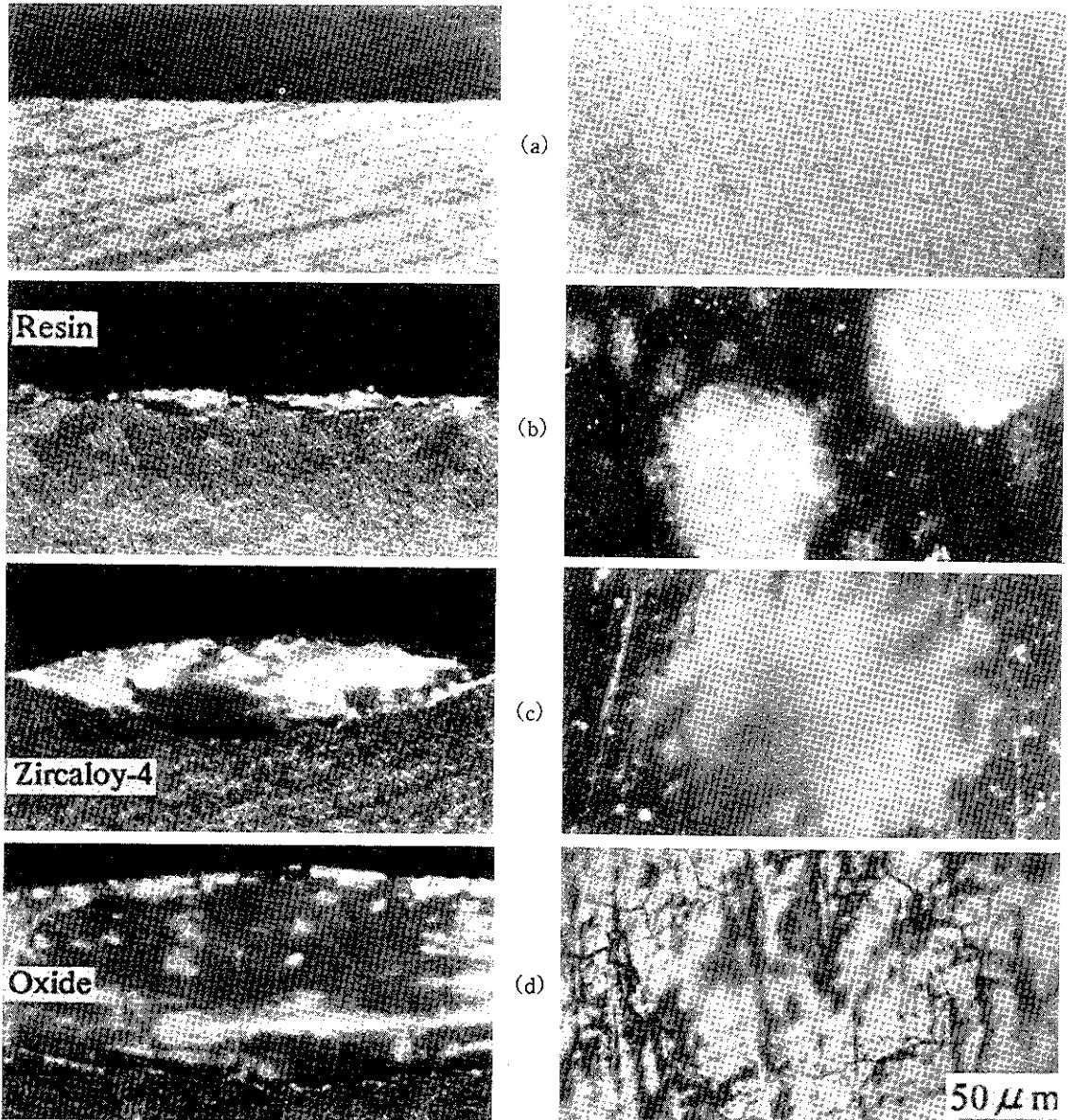


Photo 3 Sequence of nodule development in as-received specimen.

(a) 2hr

(b) 6hr

(c) 10hr

(d) 20hr

대해 간단히 검토하고 본 연구에서 얻은 실험결과를 가지고 부식기구를 고찰해 보기로 한다.

Ramasuramanian¹⁴⁾ 과 Kuwae¹⁵⁾ 등이 제시한 기구를 살펴보면 다음과 같다. 초기의 얇은 산화막을 통해서 기지금속으로 확산된 O^{2-} 는 산화막과 금속계면에서 Zr과 반응하여 ZrO_2 를 형성시키며 이때 전자가 발생된다 ($1/2Zr + O^{2-} \rightarrow 1/2ZrO_2 + 2e^-$). 한편 H^+ 도 산화막을 통해서 산화막 금속 계면으로 확산하여 들어와 ZrO_2 생성시에 발생된 전자와 결합하여 H_2 를 형성한다 ($2H + 2e^- \rightarrow 2H_2$). 이와 같은 부식반응이 계속됨에 따라 산화막 금속계면에는 수소가 계속해서 축적되며, 산화막이 이런 수소압을 견디지 못하면 산화막에 균열이 발생하게 된다. 일단 산화막에 균열이 생기면 O^{2-} 의 확산이 급격히 일어나므로 산화는 가속화되어 국부적으로 nodule 형태의 산화막이 형성된다. 여기서, 산화반응시 생성되는 전자는 산화막보다는 석출물을 통해서 더 잘 이동하려는 경향이 있으므로 석출물 주위로 모이게 되고, H^+ 는 석출물 경계나 결정립계를 통해서 확산해 들어오려는 경향이 있으므로, 결국 수소분자의 생성이 용이한 석출물 주위 또는 결정립계등이 nodule의 발생장소가 된다는 이론을 제시하였다. 또한 석출물이 큰 재료에서는, nodule형 부식이 잘 발생하고, 작은 석출물이 연속적인 구조를 이루는 재료에서는 nodule이 발생하지 않는다고 하였다.

한편 Cheng¹⁾은 nodule형 부식이 석출물이나 결정립계에서 발생하는 것이 아니고, 기지금속내에 합금원소(예, Fe, Cr)의 농도가 상대적으로 낮은 국부지역에서 발생된다는 이론을 다음과 같이 제시하였다. 석출물의 형성과정에서 기지금속내에 국부적으로 용질원소의 농도가 낮아지는 장소가 발생할 수 있고, 이곳에서 초기에 생성되는 산화물은 화학양론적 산화물인 ZrO_2 가 되는 반면에, 용질원소가 과포화되어 있는 부위에서는, ZrO_2 산화물 구조에서 Zr⁴⁺ 위치에 Fe⁺², Fe⁺³, Cr⁺³ 등이 치환하므로 산소공공(Oxygen vacancy) 농도가 매우 높은 ZrO_{2-x} 구조의 산화물이 형성된다. 이러한 ZrO_{2-x} 구조를 갖는 산화막에서는 많은 산소공공으로 인해 O^{2-} 의 확산이 활발해져서 산화막이 점점 두꺼워지는 반면, ZrO_2 산화막이 생긴 부위에서는 인접지역에 비해 상대적으로 부식이 덜 진행되므로 산화막 두께는 얇게 유지된다. 그러나 부식의 진행 도중 용질원소가 낮은 부위에서 생긴 ZrO_2 의 균일산화막은 부식분위기에서 안정성을 유지하지 못하고 많은 기공과 미소균열을 포함하는

다공성의 granular ZrO_2 산화막으로 변하게 됨으로서, 결국 용질원소의 농도가 상대적으로 낮은 국부지역에서 nodule형 부식이 발생된다는 이론이다.

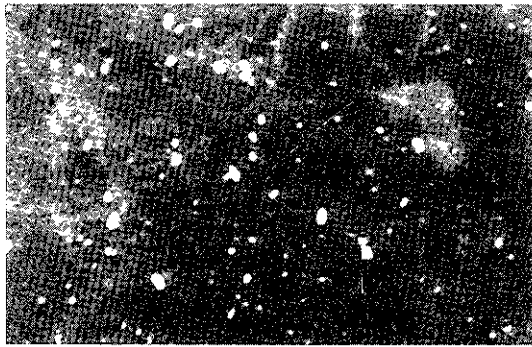
위에 제시된 nodule형 부식기구에서 있어 문제점은 모두가 실험적인 증명이 부족하다. 즉, 석출물과 관련된 기구에서는, ^{14,15)} 초기에 형성된 nodule형 산화막내에서의 석출물이나 미소균열이 존재하는 것을 확인하지 못했으며, 용질원소 분포와 관련된 기구⁴⁾에서는, 용질원소가 고갈되는 이유와 실험적 증명, 그리고 초기에 산화막이 부위에 따라 다른 두께로 성장하다가, 부식진행도중 국부적 장소에서 다공성의 산화막으로 변하는 과정을 실험적으로 관찰하지 못했다.

따라서 본 연구에서는 석출물 및 합금원소의 농도 변화와 nodule형 부식간의 상관관계를 규명하고자 미세조직 관찰, nodule의 성장과정을 조사하였다. 사진 4는 열처리 온도에 따라 달라지는 석출물의 분포를 SEM으로 관찰한 것이다. As-received 시편의 석출물은 결정립내와 입계의 구분없이 띄엄띄엄 분산 분포되어 있으며, 800℃ 열처리 시편도 석출물의 크기나 분포에 있어서 as-received 시편과 거의 비슷한 경향을 보였다. 그러나 900℃, 즉 $\alpha + \beta$ 온도 구역에서 열처리한 시편의 경우는 침상조직이 형성된 부위에서는 lath 경계를 따라 미세한 석출물이 연속적으로 배열되어 있으며, 그외의 부위에서는 약간 조대한 석출물이 띄엄띄엄 분산되어 있다. 한편 1050℃(β) 구역에서 열처리한 시편은 매우 미세한 석출물이 시편 전체에 걸쳐 분포되었음을 알 수 있다.

이와 같이 관찰된 석출물의 평균크기와 체적분율을 image analyzer로 분석한 결과, 그림 4와 같다. 석출물 크기는 800℃까지는 거의 변화가 없고 900℃ 이상에서 감소하는 경향을 보였으며, 체적분율도 이와 비슷한 경향을 나타냈다. Ramasubramanian¹⁴⁾이나 Kuwae¹⁵⁾ 등이 제안한 이론에 의하면, 석출물이 클 경우에는 nodule 발생가능성이 높으며, nodule 발생도와 석출물 크기는 밀접한 비례관계를 갖는다고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험 결과 800℃에 이르기까지 석출물의 크기는 거의 변화가 없었음에도 불구하고, 이 온도 이상에서부터 무게증가가 급격히 저하되는 경향을 나타냈으므로, 석출물 자체를 nodule 발생의 주된 원인으로 보는것은 부적당하다고 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 합금원소(Fe, Cr)의 분포가 nodule 발생에 미치는 영향을 조사하는데 초점을 맞추어 일차적으로 WDX와 EDX를 이



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 4 Scanning electron micrographs of precipitate varying with annealing temperature in Zircaloy-4 alloy.

(a) as-received (b) 800 °C
(c) 900 °C (d) 1050 °C

용하여 기지금속내의 합금원소농도 변화를 분석하였으나, 원래 합금내에 존재하는 원소의 량이 너무 적어서 국부농도 변화는 감지할 수가 없었다.

따라서 시편내의 합금원소의 고용량과 석출물을 많이 변화시키기 위해서 β 온도 구역에서 가열한 후 매우 느린 냉각속도인 노냉 방법으로 시편을 냉각하여, 부식거동과 미세조직을 관찰하므로써 다음의 몇 가지 중요한 사실을 밝힐 수 있었다. 사진 5는 이와 같은 시편을 500 °C에서 24시간 및 48시간 부식시험한후 시편의 표면을 관찰한 결과이다. 사진에서 보는 바와 같이 nodule의 발생이 현저하며, 시간경과에 따라 nodule은 점점 성장되는 것으로 나타났다. 사진 6은 위의 노냉시편에 있어서 결정립계를 중심으로 한 nodule형 부식의 진행성을 관찰한 것이다. 사진 6-(a)는 500 °C에서 90분간 부식시험 후 표면을 관찰한 것으로서, 결정립계 부위에서 아직도 석출물(←표시)이 관찰되는 현상으로 보아, 초기의 부식은 석출물이 존재하는 결정립계를 제외한 결정립 내부에서 먼저 진행된다는 중요한 사실을 알 수 있다. 이러한 점은 부식이 충분히 진행된 시편(24시간)의 단면 관찰[사진 6-(b)]을 통하여 더욱 명백히 조사되었다. 즉 사진에서 보는 바와 같이 부식은 결정립 내부에서는 상당히 빨리 진행되는 반면에, 석출물(←표시)이 많이 모여있는 결정립계 부위는 부식저항성이 매우 높은 것을 관찰할 수 있었다.

이와같이 결정립계를 중심으로하여 부식진행 정도에 큰 차이를 나타내는 원인을 조사하기 위하여 SEM/WDX를 사용하여 위의 시편에 대해 합금원소 분포를 조사한 결과, 사진 7에서 보는 바와 같이 주 합금 원소인 Fe, Cr 원소의 농도가 결정립계 부위에서는 높고, 결정립 내부에서 낮은 것으로 나타났다.

이같은 현상은 β 안정화 원소인 Fe, Cr원소가 이들의 고용한도가 낮은 α 온도 구역으로 매우 느리게 냉각될때, lath상이 형성되는 과정에서 고용한도 이상의 합금원소가 lath 입계로 충분히 확산되어, 결정립내의 Fe, Cr원소의 농도는 거의 평형농도까지 낮아지게 되고, 결정립계는 이들 원소의 농도가 상대적으로 높아지는 것으로 생각된다.

이와같은 합금원소 농도분포는 사진 6-(b)에서 관

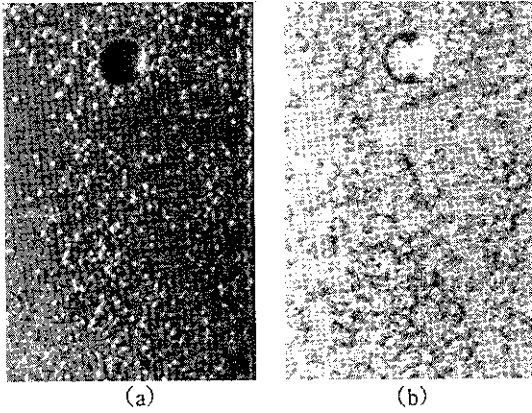


Photo 5 Nodule appearance of furnace cooled specimen during corrosion test at 500°C
(a) 24h (b) 48h

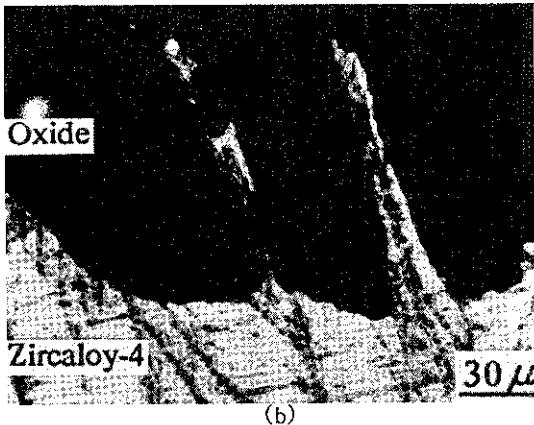
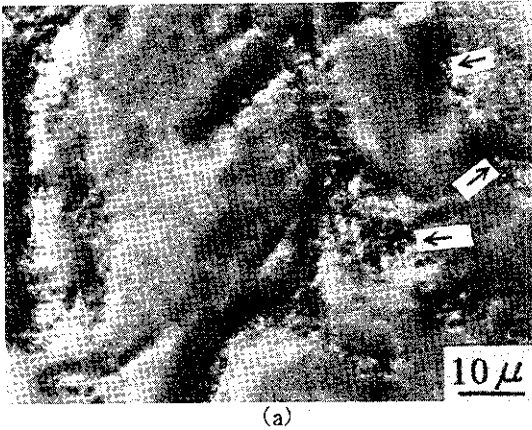


Photo 6 Growth of nodular oxide in furnace cooled specimen during corrosion test at 500°C
(a) surface (b) cross section

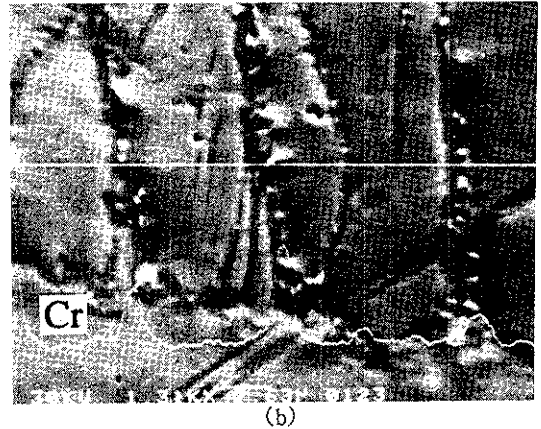
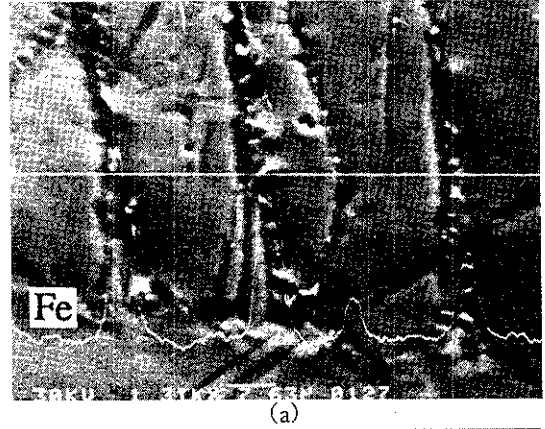


Photo 7 Line Profiles (WDX) of alloy elements of furnace cooled specimen.
(a) Fe (b) Cr

찰한 산화막 단면관찰 결과와 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 즉 Fe, Cr 농도가 낮은 결정립내부는 부식이 잘 진행되고, Fe, Cr 농도가 높은 결정립계 부위는 부식저항성이 높은것으로 보아, 합금원소 변화가 nodule 발생의 주원인으로 작용하여 부식이 가속되는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 Ramasubramanian 등이 제안한 이론^{14,15)}에 따르면 nodule이 석출물이나 결정립계 부위에서 발생되어야 하는데, 본 실험 결과는 이와는 상반되는 것으로서, 석출물 자체가 nodule 발생의 주원인이 되는 것이 아니라, 석출물 형성과정에서 발생하는 Fe, Cr 등의 합금원소의 재분배가 nodule형 부식의 기구로 작용하는 것으로 믿어진다.

따라서 이같은 결과등을 토대로 α 열처리 시편에서 nodule의 발생과 성장과정을 살펴보면 다음과 같

이 해석이 가능하다. As-received 시편이나 700 °C 열처리 시편의 경우 시편 제조공정의 초기 단계에서 β 열처리를 실시하게 되는데, 이때는 합금원소가 과포화 고용체로 존재하지만, 다음 단계에서 가공과 소둔의 반복으로 조대한 석출물이 생성된다. 이때 석출물의 분포가 모든 결정립에서 균일하지 않으므로 석출물이 일부 집중되어 있는 어느 특정장소에서는 합금원소의 농도가 평형농도까지 감소하는 국부지역이 생길 수 있고, 이런 국부지역은 합금원소 농도가 상대적으로 높은 다른 부위에 비해서 부식이 빨리 진행된다고 볼 수 있다. 이런 부위에서 산화막이 일정두께까지 성장하면 산화막내의 내부응력으로 인해 균열이 발생되고, 이런 균열의 반복적 발생으로 부식은 국부지역에서 더욱 가속화되어, 결국은 인접 결정립으로 퍼져 나가서 전형적인 nodule형 부식으로 진행된다고 볼 수 있다.

한편 800 °C에서 nodule 발생이 억제되는 현상은, 온도가 증가함에 따라 Fe, Cr원소의 고용한계는 800 °C에서 급격히 증가하여, 거의 최대를 이루므로²⁴⁾, 저온에서 불균일하게 분포되어 있던 합금원소가 재분배되어 국부적인 평형농도의 증가와 함께 균질화되기 때문이라고 생각된다. 그리고 900 °C나 1050 °C에서 열처리한 시편에서 nodule이 발생되지 않은 이유는, 고온에서 존재하던 β 상이 급냉에 의해 침상조직의 α 상으로 변태될때 빠른 냉각속도로 인해 합금원소(Fe, Cr)가 입계에 충분히 확산할 수 없으므로 lath 입계에 석출되는 석출물의 크기와 체적분율은 감소되며, 동시에 lath 입내의 합금원소 농도는 과포화 상태로 높게 유지되어 nodule형 부식이 발생되지 않는 것으로 생각된다.

5. 결 론

Zircaloy-4 합금의 nodule형 부식특성에 미치는 열처리 온도의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리 온도가 증가함에 따라 내식성은 증가하는 경향을 나타냈으며, α 온도구역에서 소둔한 시편에서는 nodule형 부식이 일어난 반면에, $\alpha+\beta$ 온도구역에서 소둔한 시편에서는 nodule형 부식이 일어나지 않았다.
2. 부식시간이 경과함에 따라 nodule의 성장은 계속되지만, nodule의 수는 변함이 없었다.
3. Nodule형 부식에 미치는 표면조건의 영향을 조사

한 결과, 표면이 거칠수록 nodule형 부식은 잘 일어나는 경향을 나타냈지만, 이차는 매우 근소하므로 nodule 발생의 직접적인 주원인은 재료내의 미세조직 변화와 밀접한 관계를 갖는다고 판단되었다.

4. 석출물과 내식성의 관계를 조사한 결과, 석출물이 클수록 시편의 부식저항은 감소하는 경향을 나타냈다.
5. 노냉한 시편에서, nodule형 부식은 합금원소(예 Fe, Cr)의 농도가 입계에 비해서 상대적으로 낮은 결정립 내부에서 진행되며, 석출물이나 합금원소가 많이 모여있는 결정립계는 부식저항성이 상대적으로 높았다. 그리고 nodule의 발생은 석출물 자체에 기인되는 것이 아니며, 석출물 형성과정에서 일어나는 합금 원소의 재분배에 의해 크게 영향을 받는다고 판단되었다.

후 기

이 연구를 수행하는데 있어서 많은 지도와 격려를 아끼지 않으신 한정호 박사님께 깊은 감사말 드립니다.

5. 참고문헌

1. G. P. Sabol, S. G. McDonald, J. I. Nurminen and W. A. Jacobsen : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, R. B. Adamson and L. F. P. Van Swan(Eds) ASTM, (1987) 168
2. D. Charquet and E. Alheritiere : *ibid.*, 284
3. G. Maussner, E. Steiner and E. Tenckhoff : *ibid.*, 307
4. B. Cheng and R. B. Adamson : *ibid.*, 387
5. F. Garzarolli, H. Stehle, E. Steinberg and H. Weidinger : *ibid.*, 417
6. W. F. S. Yang and R. B. Adanson : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swan and C. M. Eucken(Eds) ASTM, (1989)451
7. B. Cox : Oxidation of Zirconium and its Alloys, Advance in Corrosion Science and Techology, M. G. Fontana and R. W. Staehle (Eds), Plenum, N. Y., 5 (1976) 173
8. B. Cox : J. Nucl. Mat., 25(1968) 310

9. B. Cox : AECL report, AECL-4448 (1973)
10. R. A. Graham, J. P. Tosdale and P. T. Finden : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, L. F. P. Van swan and C. M. Eucken(Eds) ASTM, (1989) 334
11. K. Ogata : *ibid.*, 291
12. B. X. Zhou : *ibid.*, 360
13. D. Charquet R. Tricot and J. F. Wadier : *ibid.*, 374
14. N. Ramasubramanian : J. Nucl. Mat., 119(1983) 208
15. R. Kuwae, K. Sato, E. Higashinakagawa, J. Kawahima and S. Nakamura : J. Nucl. Mat., 119 (1983) 229
16. A. W. Urguhart, D. A. Vermilyea and W. A. Rocco : J. Electrochem. Soc., 125(1978) 199
17. F. W. Tronse, R. Samerling and A. Garlick : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, A. L. Lowe and G. W. Parry (Eds), ASTM, (1977) 236
18. L. Lunde and Ketil Videm : Zirconium in the Nuclear Industry (Fourth Conference), ASTM STP 681, (1979) 40
19. 정용환, 임갑순, 최종술 : 대한금속학회지, 28(1990) 917
20. 정용환, 최종술, 임갑순 : 대한금속학회지, 29(1991) 104
21. 정용환, 최종술, 임갑순 : 대한금속학회지, 29 (1991) 5월호
22. N. B. Pilling and R. E. Bedworth : J. Inst. Met., 29(1923) 529
23. T. Ahmed and L. H. Keys : J. Less-common Met., 39(1975) 99
24. D. Charquet, R. Hahn, E. Ortlieb, J. P. Gros and J. F. Wadier : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken(Eds), ASTM, (1989) 405