

---



---

 논문
 

---



---

## 스크랩 불순물이 Zr 합금의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향

정구범 · 김인원 · 송재숙 · 신평우\* · 홍순익†

충남대학교 나노소재공학과, \*창원대학교 금속재료공학전공

## Effect of Scrap Impurities on Microstructure and Mechanical Properties of Zr Alloys

Gu Beom Jeong, In Won Kim, Jae Sook Song, Pyung Woo Shin\* and Sun Ig Hong†

Department of Advanced Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

\*Department of Metallurgy & Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 61140, Korea

### Abstract

In this study, the effect of scrap ratio on the mechanical properties of Zr alloys was studied. Oxygen content in the ingot cake increased rapidly with increasing fraction of scrap, which can be attributed to the surface oxide of scrap including small pieces of turning, chips, etc. Iron content did not increase much with the increasing addition of scrap, suggesting scrap materials was well reserved in the iron-free container. As-cast structure of Zr alloy with the scrap:sponge ratio displayed plate/or needle  $\alpha$  phase and no appreciable change of the cast structure was observed with change of scrap fraction. The strength increases with increasing fraction of scrap, which can be attributed to the increase of oxygen content. The ductility decreased slightly with increase of scrap fraction. Dislocation-oxygen interaction is known to increase the strength at the expense of ductility. Ingot cake with intentionally added  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  exhibited the drastic decrease of the formability, even exhibited the brittle fracture behavior during rolling. The oxidation resistance, however, increased with the increase of scrap fraction because of high oxygen content, which may prevent more penetration and diffusion of oxygen into matrix.

**Key words:** Zr alloy, Strength, Ductility, Oxygen, Recycling

### 1. 서 론

지르코늄(Zr)은 고온 치수 안정성, 내부식성, 크립 저항성 등이 우수하고 상용금속 중 가장 낮은 열중성자 흡수단면적을 보유하여 대부분 원자력 산업소재로 사용되어지며 일부는 특수합금의 첨가원소 및 공업용 부품 등에 다양하게 사용되고 있다[1,2]. 특히 Sn, Nb, Fe, Cr, Cu, 및 Ni 등의 원소들을 첨가하면 순수 지르코늄에 비해서 기계적 특성과 내식성이 향상된 합금을 얻을 수 있다. 이러한 지르코늄 합금은 경수로와 중수로의 핵연료 피복관, 안내관, 지지격자, 압력관

등으로 사용되고 있으며, 이 중 가장 많이 사용되고 있는 분야는 핵연료 피복관이다[1,2]. 가까운 미래에 원전을 대체할 만한 에너지원이 현실적으로 없기 때문에 지속적으로 국내 에너지 수요 및 원자력을 이용한 에너지 생산이 증가될 가능성이 있어 원전연료 피복관을 비롯한 일반 산업용 지르코늄 금속 소재의 수요는 증가될 것으로 전망하고 있다.

원자력 분야에서 지르코늄 합금의 사용은 핵연료 피복관이 주를 이루고 있다. 국내에서 핵연료 피복관을 생산하기 위해서는 국외로부터 지르코늄 합금(TREX)을 고가로 수입하여 성형, 세정, 열처리, 가공 등을 거쳐 피복관으로 생산한다.

Received: Dec. 8, 2015 ; Revised: Jan. 13, 2016 ; Accepted: May. 5, 2016  
 †Corresponding author: Sun Ig Hong (Chungnam Nat'l Univ.)  
 Tel: +82-42-821-7637, Fax: +82-42-822-5850  
 E-mail: sihong@cnu.ac.kr

Journal of Korea Foundry Society  
 2016. Vol. 36 No. 3, pp. 81-87  
<http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2016.36.3.81>  
 pISSN 1598-706X / eISSN 2288-8381

© Korea Foundry Society, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이러한 피복관 제조과정에서 지르코늄의 스크랩이 연간 40톤 이상 발생하고 있으며 그 중 튜브 성형공정에서의 스크랩(튜브류) 발생량은 전체의 80%를 차지하고 있다. 향후 생산용량 확대에 스크랩 발생량이 연간 80톤 이상으로 증가될 것으로 예상된다. 특히 Zr 생산국은 미국, 러시아, 프랑스 등 일부 기술 선진국에 제한되어 있으며, Westinghouse, Areva, Tvel 등 Zr 관련 일체의 기술에 대해서 비공개 및 제공 불가함을 원칙으로 자체기술을 축적하고 있는 실정이다[3-6]. 관련 기술이 전무한 국내의 경우 제련공정의 기술적, 환경적 어려움 등으로 인해 고가의 금속이면서, 제한된 제조가 가능함을 감안할 때, 본 금속의 스크랩 재활용은 그 가치가 크다고 할 수 있다. 국외에서 이용되는 스크랩의 재활용 현황을 보면 Areva, Westinghouse의 경우 원자로급 Zr 제조 시 scrap을 30% 정도 첨가하여 제조하며, Areva의 경우 전체 scrap의 약 95% 정도 재활용하고 있다. 국내에서는 원자로급 Zr 스크랩의 총량이 43 ton으로 그리 크지 않은 양이며, 국내에 Zr 전문 재활용업체가 없어 현재까지는 산업에서 재활용에 대한 움직임은 없다[4,5]. 하지만 현재 지식경제부에서 시행하는 산업융합원천기술개발사업을 통해 국가차원에서 기술개발 중에 있으며, 국내에서 Zr원광 제련시 발생하는 스크랩의 양은 크게 증가 할 것으로 판단된다.

원전 선진국에서는 Zr 합금 생산 시에 원료의 약 50%를 재활용된 Zr 및 Zr 합금을 사용하고 있다. 재활용된 Zr 및 Zr 합금은 산화된 상태이며, 재활용 시에는 산소 농도의 조절이 필요하다[6,7]. 또한 Zr 스크랩은 공기 중에서 철제 용기에 보관되므로 철과 산화철 등이 Zr 스크랩에 혼입될 가능성이 크며, 따라서 이들 혼입물의 영향을 분석하고 허용범위, 제어방법 등을 확립하여야 한다. 반면에 미량의 철은 Zirlo나 Optin Zirlo의 합금원소로도 쓰이므로, 목표합금에 따라 어느 정도의 철의 혼입은 허용될 수 있다. 산화철의 경우는 스크랩에 함유되는 경우 분해되어 철과 산소로 분리되어 목표합금의 산소농도를 높일 수도 있으며, 또는 주조시간에 따라 분리되지 않고 산화철로도 존재할 수 있기 때문에 오염물이 합금에 미치는 영향을 분석하는 것은 필수적이다. 본 연구에서는 잉곳 제조시 Zr 스크랩, Zr 스펀지, Nb 합금원소를 사용하여 스크랩 혼입에 따른 기계적 특성을 분석하였으며, 용기에서 불순물이 혼입된 영향을 분석하기 위하여 혼입물이 첨가된 합금 용해는 Zr 스펀지, Nb 및 혼입물로 Fe 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 재료를 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 철계 불순물 혼입 영향 분석

용기에서 불순물이 혼입된 영향을 분석하기 위하여 혼입물이 첨가된 합금 용해는 Zr 스펀지, Nb 및 혼입물로 Fe 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 재료를 사용하여 진공 아크 용해로에서 진공용해(Vacuum Arc Remelting) 하였으며, 제조한 합금의 조성은

Table 1. Chemical composition of specimens. wt%.

Alloys	Zr	Nb	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	bal.	1.2	0.2	
2	bal.	1.2	0.3	
3	bal.	1.2		0.28
4	bal.	1.2		0.43

Table 1에 나타내었다. 혼입물로 첨가되는 Fe는 전해철을 사용하였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 재료는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 이용하였다. 용해시 진공도는 10<sup>-5</sup> torr로 유지하였으며, 합금성분의 균일한 분포를 위하여 전/후면을 바꾸어 가며 5회 반복 용해하였다. 진공 아크 용해로를 이용하여 제조한 합금은 진공로에서 1020°C, 30분간 유지 후 수냉하여 β-Quenching 후 압연공정을 통하여 판상형태로 가공율을 증가시켰다. 열간 압연시 초기에는 570°C에서 20분간 유지 후 30% 가공율로 진행하였으며, 이후에는 570°C에서 5분 유지 후 압연을 행하는 방법으로 최종두께가 1 mm가 되도록 하였다.

제조된 시편의 성분 및 산소(O) 분석은 ICP분석을 이용하였으며, XRD를 통해 산화물의 존재여부를 확인하였다. 미세구조 분석은 광학 및 전자현미경(SEM)을 사용하였으며, 경도는 비커스 경도기로 측정하였다.

### 2.2 산소 불순물에 의한 영향 분석

본 연구에서는 합금 제조시 Zr 스크랩, Zr 스펀지, Nb, Sn 합금원소를 사용하였다. Zr 스크랩은 Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금의 스크랩을 사용하였으며, 사용한 스크랩은 핵연료피복관 및 지지격자 가공 시에 발생하는 chip 및 turning 등을 주로 사용하였으며, 이러한 스크랩은 잉곳 또는 피보다 표면적이 크므로 표면에 산화막이 형성되어 있으며, 따라서 스크랩 함유량을 증가시키면 주조 후에 산소농도가 증가할 가능성이 크다. 본 연구의 스크랩 발생원은 조성을 알고 있는 Zirlo 한 종류 뿐이고, 현장에서 발생하는 스크랩은 초기부터 따로 분리수거하여 저장하였으므로 스크랩 비율을 제어하면 산소, Fe을 제외한 다른 합금성분을 제어할 수 있다. 이들 스크랩은 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 고압의 프레스를 이용해서 부피를 최소화 한 뒤에 진공 아크 용해하여 버튼 잉곳트를 제조하였으며, Zr 스펀지와 Zr 스크랩의 사용 비율은 Table 2에 나타내었다.

진공 아크 용해한 버튼 잉곳트는 압연공정을 거쳐 1 mm 두께의 최종 판재로 만들었다. 제조된 시편은 압연공정을 진행하기 전에 850°C에서 1시간 어닐링처리를 한 후 1,020°C에서 30분간 β-Quenching을 실시하였다. 열간압연은 570°C에서 20분간 유지 후 30% 가공율로 진행하였으며, 냉간압연은 30% 가공율로 최종두께가 1 mm가 되도록 하였다. 또한 냉간압연 시작 전에 열처리 공정에 의하여 생성된 산화막을 제거하기 위해 산세처리를 실시하였다. 산세용액의 조성은 3.9%HF+14.7%HNO<sub>3</sub>+81.4%H<sub>2</sub>O로 혼합하여 사용하였다.



Fig. 1. Scrap compact for arc melting.

기계적 특성 평가를 위하여 인장 시험기를 이용하여 인장 시험을 하였다. 인장시험은 상온에서 500°C 까지 strain rate 를 각각  $10^{-2}/\text{sec}$ 와  $10^{-3}/\text{sec}$ 로 구분하여 실시하였다. 고온인장 시험시 시험온도의 정확성을 높이기 위해 시편의 상중하 5 mm 간격으로 세 개의 열전대를 장착한 후 digital thermometer를 이용하여 연속적으로 온도를 체크하였으며, 노내 온도를 안정화시키기 위해 시편을 장입하고 시험온도에 도달했을 때 60분간 온도를 유지하여  $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 오차범위 내에서 인장실험을 수행하였다.

Table 2. Zr scrap:Zr sponge ratio of Zr alloys.

	scrap:sponge ratio	scrap
Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe	10:90	ZIRLO
Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe	30:70	ZIRLO
Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe	50:50	ZIRLO
Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe	70:30	ZIRLO
Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe	10:90	ZIRLO
Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe	30:70	ZIRLO
Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe	50:50	ZIRLO
Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe	70:30	ZIRLO

Table 3. Corrosion test condition.

Condition	Set Value
Temperature	400 $\pm$ 3 °C
Pressure	103 $\pm$ bar
Time	72~80 hours
Media	steam

### 2.3 산화시험

본 연구에서는 산화속도를 가속화시키기 위한 가혹한 조건 보다는 원자력 발전소 가동 유사조건에서의 산화거동을 비교하기 위해서 온도 400°C, 압력 103bar의 순수 물 분위기에서 static autoclave를 이용하여 산화시험을 실시하였다. 이러한 결과는 산화거동 및 속도의 차이가 크게 나타나지 않지만 실제와 유사한 상황에서의 산화특성을 비교할 수 있는 중요

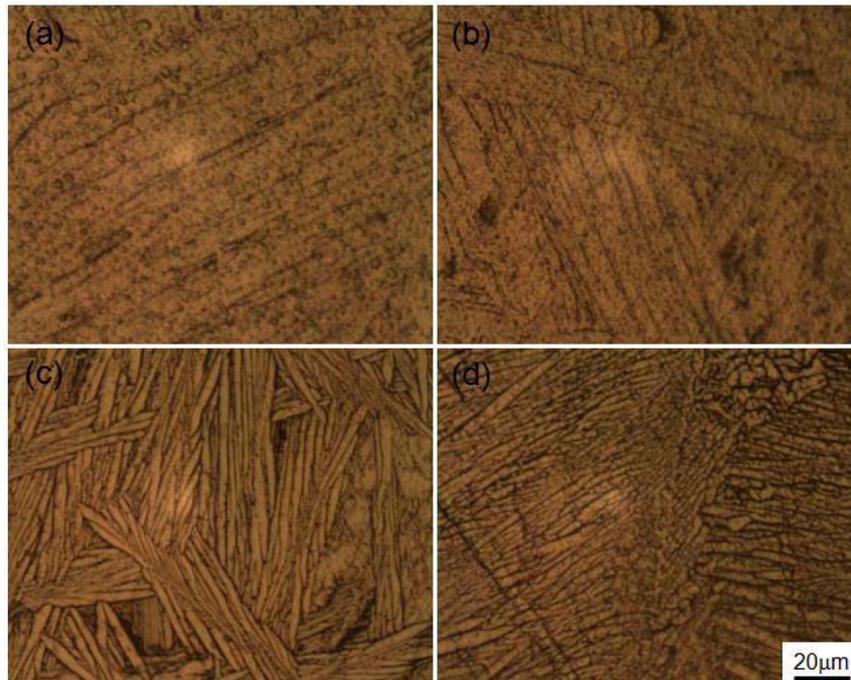


Fig. 2. Microstructures of the Zr alloys. (a) Zr-1.2Nb-0.2Fe, (b) Zr-1.2Nb-0.3Fe, (c) Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

한 자료로 활용된다. 산화특성은 단위 면적당 질량 증가량으로 3개의 시편을 동시에 진행하여 평균값을 계산하여 산화정도를 평가하였다. 산화시편은 15 mm \* 15 mm의 크기로 만들었으며 산화시험 시행 전과 시험 후의 질량 증가량을 측정하여 단위 면적당 질량 증가량을 계산하여 결과 값을 정리하였으며, 산화시험 조건은 Table 3에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 용기에서의 불순물 혼입 영향 분석

##### 3.1.1 미세구조 및 경도

용기에서 불순물이 혼입된 영향을 분석하기 위하여 제조한 합금의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. Fe가 첨가된 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금(a)과 Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금(b)에서는 판상의  $\alpha$ 상이 관찰되고 있는 반면에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금(c)과 Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금(d)에서는 침상의  $\alpha$ 상이 명확하게 관찰되었다. Fe를 첨가한 합금에서 관찰되는 판상의  $\alpha$ 상 두께는 8-10  $\mu$ m 크기이며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 합금에서 보이는 침상의  $\alpha$ 상 두께는 2-3  $\mu$ m 크기로 관찰된다. 판상의  $\alpha$ 상 미세구조를 나타내는 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금과 Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금은 Table 4에서 보여주듯이 1090ppm과 1280ppm의 산소를 포함하고 있으며, 침상의  $\alpha$ 상 구조를 보이는 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금과 Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금은 2000ppm과 3150ppm의 산소를 함유하고 있다. 특히 Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금에서 관찰되는 침상의  $\alpha$ 상은 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금의 미세조직보다 침상의  $\alpha$ 상이 미세화되는 현상을 보이며, 이는 침입형 원소인 산소가 저온 안정상인 육방정에서 더 많이 고용하여  $\alpha$ 상을 안정화시켜 부피분율을 증가시켜 주기 때문이다[8-10]. 산소가 Zr과 Ti에 강화효과를 준다는 것은 잘 알려져 있다. 하지만 1800 ppm이 넘는 산소의 함량은 Zr, Ti에서 가공성을 악화시킨다[8-12].

Table 4. Chemical composition of Specimens, wt% (\* $\mu$ g/g).

	Zr	Nb	Fe	O
Zr-1.2Nb-0.2Fe	Bal.	1.2	0.2	*1090
Zr-1.2Nb-0.3Fe	Bal.	1.2	0.3	*1280
Zr-1.2Nb-0.28Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bal.	1.2	0.25	*2000
Zr-1.2Nb-0.43Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bal.	1.2	0.33	*3150

Table 5. Microhardness of the Zr alloys.

	Hardness (Hv)
Zr-1.2Nb-0.2Fe	153.1.
Zr-1.2Nb-0.3Fe	167.8.
Zr-1.2Nb-0.28Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	186.9
Zr-1.2Nb-0.43Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214.7

용기에서 불순물이 혼입된 영향을 분석하기 위하여 제조한 합금의 미세경도는 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보여주는 바와 같이 Fe 합금원소를 첨가하여 제조한 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금의 경도는 153.1 Hv, Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금은 167.8 Hv로 측정되었다. Fe 합금원소 대신에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금의 경도는 186.9 Hv, Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금은 214.7 Hv 정도값을 갖고, Fe의 함량이 증가할수록 경도가 증가하는 것을 알 수 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하는 경우가 Fe 합금원소를 첨가하는 것 보다 높은 정도값을 나타내며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 합금이 압연공정에서 가공율이 현저히 낮은 것과 연관된다. 이는 산소의 함량 증가와 잔존하는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향으로 설명될 수 있다.

##### 3.1.2 압연공정

주조된 Zr 합금은 원자력발전소의 핵연료 부품으로 사용하기 위해서는 튜브나 판재로 가공되어야 한다. 본 연구에서는 스크랩 중의 산화철이 일정량 혼입되어 주조된 Zr 합금의 가공성을 조사하기 위하여 핵연료용 Zr 합금판재의 전형적인 가공공정에 따라 압연가공을 진행하였다. 용기에서 불순물이 혼입된 영향을 분석하기 위하여 제조한 합금을 열간압연 후 시편의 형상을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Fe의 함량을 0.2% 첨가한 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금은 열간압연 중 가공율 35%에서 표면에서 균열이 발생하기 시작하였으며, Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금은 4% 가공 후 균열이 발생하였다. Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금에서의 급격한 가공성 저하는 Fe 합금원소의 증가에 기인한 것으로 보인다. Fe 첨가원소는 irradiation growth에 대한 저항을 향상시킬 목적[5] 으로 첨가되나 너무 많이 첨가되면 가공성을 저해하는 결과를 초래한다. Fe 합금원소 대신에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금원소를 첨가한 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금과 Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금의 경우에는 1% 가공율에서 균열이 발생하였다. Fe 합금원소가 첨가



Fig. 3. Photographs of the Zr alloys processed by hot rolling. (a) Zr-1.2Nb-0.2Fe, (b) Zr-1.2Nb-0.3Fe, (c) Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

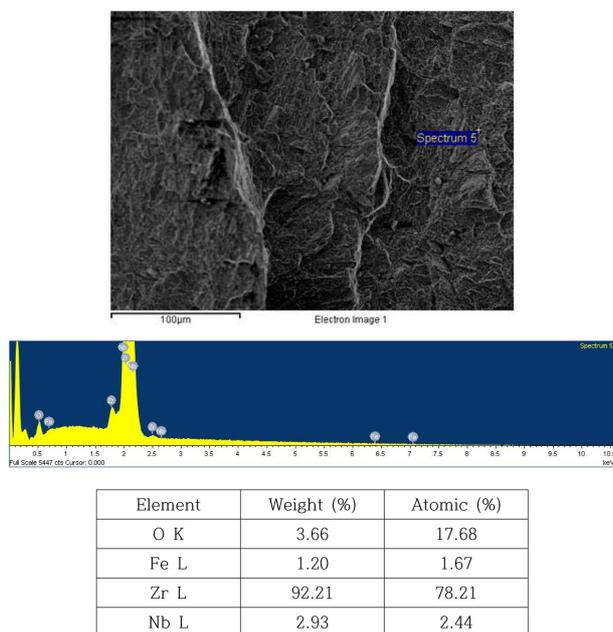


Fig. 4. Fractograph and EDX spectrum of Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy.

된 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금과 Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금의 경우 Fe 함량이 높을수록 가공한계가 35%에서 4%로 현저히 낮아지는 것을 알 수 있으며, Fe 대신에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금원소를 첨가한 Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금과 Zr-1.2Nb-0.43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금의 경우에는 가공한계가 매우 낮아 열간가공이 불가능하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼입물을 첨가하는 경우 Fe 합금원소를 첨가하는 것에 비하여 상대적으로 급격히 소성변형 특성을 저하시킨다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되는 경우 용해시 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>와 Fe로 분해되어 지지대로 들어가야 하나 일부가 잔류하여 급격한 소성변형 특성의 저하를 유발시키는 것으로 여겨지며, 일부 분해된 산소의 증가도 가공도를 떨어뜨리는 것으로 보인다[6].

Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금에서 열간압연 중 발생한 균열의 파단면을 SEM 및 EDX로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전형적인 취성파괴를 나타내며, River pattern이 관찰되는 것으로 보아서 HCP구조인 Zr의 벽계면에서 발생한 벽계파괴가 이루어진 것으로 보여진다. 일반적으로 산소농도가 1800ppm이 넘으면 산소에 의한 전위 이동이 방해되어 강도는 증가하나 연성은 급격히 감소한다. 특히 산소농도가 3000ppm을 넘는 경우 상온에서도 취성파괴가 관찰된다[8,11]. Zr-1.2Nb-0.28Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 합금의 경우 Table 4에 나타난 바와 같이 고용산소 농도가 3000ppm이 넘으므로 극심한 취성이 관찰된다. 또한 Fig. 4의 EDX 분석결과에서 보여주듯이 파면에서 국부적으로 평균치보다 훨씬 높은 산소(O)함량은 합금용해 시 부분적으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe와 산소(O)로 완전히 분해되지 않고 지지 내에 잔류하여 소성변형 특성을 현저히 저하시킨 것으로 판단된다. Fe의 함량 증가는 가공성을 약간 감소시키나 취성을 유발하지는 않는다. 이러한 가공

의 어려움 및 결함발생은 열가공공정으로 일부 개선될 수 있다[8,13-15].

## 3.2 스크랩 혼합 영향 분석

### 3.2.1 산소(O) 분석

본 연구의 주요 스크랩 발생물인 chip 및 turning 스크랩은 Zirlo 및 Optin Zirlo 핵연료 피복관에서 발생하며 Zirlo의 조성은 Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.11O (wt. %)[5]. Optin Zirlo의 조성은 Zr-1.0Nb-0.7Sn-0.12O (wt. %)이다[13]. 일반적으로 두 합금 모두 산소는 1,100~1200ppm, Fe는 0.11~0.12% 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Fe는 스크랩 저장용기를 Fe계 저장용기 사용을 억제하여 제어 가능하여, 본 연구에서는 Fe 함량은 변화가 없는 것으로 관찰되었으나, 산소의 경우, 가공 시에 발생하는 chip 및 turning의 크기가 작을수록 표면적이 증가하기 때문에 표면에 형성되는 산소함량이 증가하여, 스크랩량이 증가 할수록 더욱 많은 양의 산소가 혼입된다.

Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금에 스크랩을 30%, 50%, 70% 첨가하여 제조한 합금을 상온압연한 후 표면에 균열이 발생하였다. Zr 합금에서 산소(O)는 가공성에 크게 영향을 미친다. 즉 산소의 영향으로 인한 가공성 저하로 균열이 발생하고 압연공정의 반복에 따라 두께 방향으로 균열은 전파하게 되며, 판재 시편의 기계적 특성을 크게 저하시킨다. 스크랩의 함량이 커지면 산소의 함량이 증가하는데 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금의 경우 주석(Sn)의 함량 또한 높으므로 일반 Zr 합금의 공정대로 압연공정을 진행할 경우 대부분의 면적에 두께방향으로 균열이 전파하여 기계적 특성이 매우 떨어진다.

Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금에 스크랩을 30%, 50%, 70% 첨가하여 제조한 합금의 산소(O) 함량을 분석하여 Table 6에 나타내었다. Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금 모두 스크랩 함량이 증가할수록 합금에 함유된 산소(O)의 함량은 증가한다. 스크랩 함량의 증가가 산소(O) 함량을 증가시킬 수 있다는 것은 흥미로운 점이다. 산소(O)의 증가는 질량 대비 부피가 큰 스크랩의 표면에 형성된 산화물에 의한 것으로 여겨진다. Table 7에서 스크랩 첨가 시 많이 관찰되는 철(Fe) 함량의 변화가 없는 것은 스크랩이 iron-free 용기에 잘 보관되어 철이 혼입되지 않았기 때문이다.

### 3.2.2 기계적 특성

Fig. 5는 스크랩을 사용하여 제조한 Zr 합금의 Stress-strain curve을 나타낸다. Fig. 5(a)는 압연 직후 상태의 Stress-Strain Curve이고 Fig. 5(b)는 완전 재결정 열처리(695°C, 210분) 후 Zr 합금의 Stress-strain curve이다. As-rolled의 경우 스크랩이 30% 함유된 Optin Zirlo (Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe) 합금의 강도는 600MPa, 50% 함유시 625MPa, 70% 함유시 708MPa 이며, 변형률은 스크랩이 30% 함유시 25.5%,

Table 6. The variation of oxygen content with scrap fraction.

	Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe	Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe
scrap 30%	1020ppm	1250ppm
scrap 50%	1460ppm	1530ppm
scrap 70%	1610ppm	2130ppm

Table 7. The variation of Fe content with scrap fraction.

	Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe
scrap 30%	0.13 wt%
scrap 50%	0.13 wt%
scrap 70%	0.12 wt%

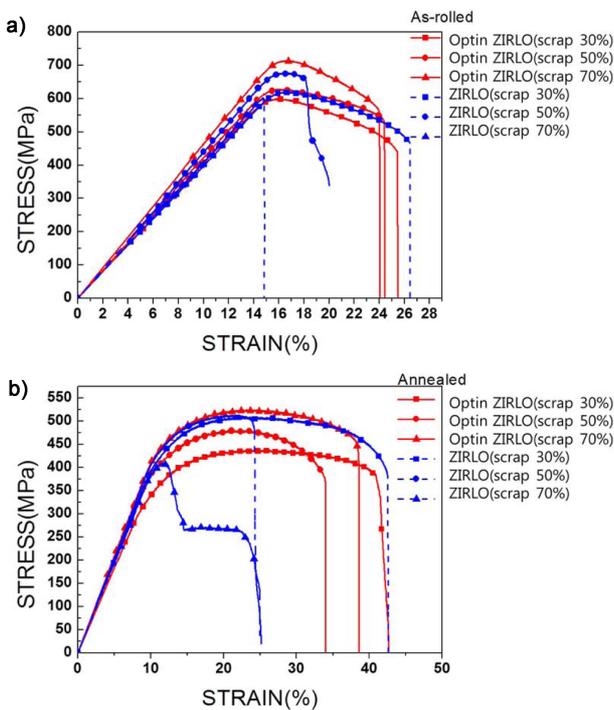


Fig. 5. Stress-strain curves of cold-rolled (a) and annealed (b) Zr alloys with scrap:sponge ratios of 3:7, 5:5 and 7:3.

50% 함유시 24.4%, 70% 함유시 24.1%로 측정되었다. Zirlo (Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe) 합금의 경우 스크랩 함유량이 증가할수록 강도가 증가하며 변형율은 감소한다. 즉 강도는 증가하고 변형율이 감소하는 경향은 스크랩 함유량 증가시 산소함량의 증가와 밀접한 관계가 있다. Zirlo (Zr-1Nb-1.0Sn-0.1Fe) 합금의 경우 스크랩이 30% 함유된 합금의 인장강도는 620 Mpa, 50% 함유시 670MPa, 70% 함유시 600MPa를 나타내며, 변형율은 30% 함유시 26.4%, 50% 함유시 20.1%, 70% 함유시 14.8%를 나타낸다. Zirlo 합금의 경우에도 스크랩 함유량이 증가와 더불어 강도는 증가하고 변형율은 감소하나 70% 스크랩 함유시 낮은 인장강도와 연신율은 Table 6에서 보여주듯이 높은 산소(2150ppm)함량과 연관된다. 산소

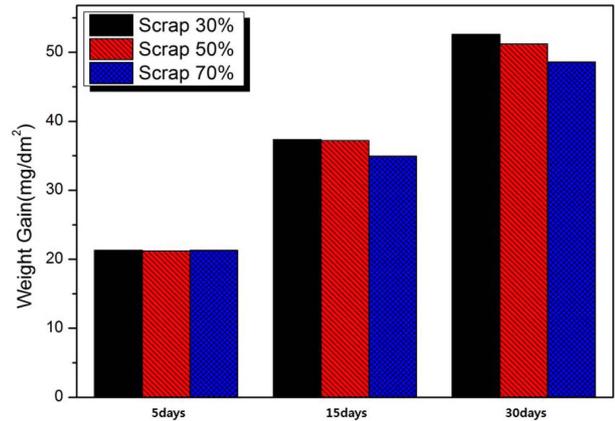


Fig. 6. The weight gain due to oxidation in Zr alloys with the scrap:sponge ratios of 3:7, 5:5, 7:3.

는 전위의 거동을 방해하여 강도를 높이며, 전위이동의 어려움으로 가공성이 낮아지므로 연성이 감소한다.

재결정 열처리를 하는 경우 Optin Zirlo (Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe) 합금의 강도는 30% 함유시 430Mpa, 50% 함유시 475MPa, 70% 함유시 520MPa를 나타내며, 변형율은 30% 함유시 42.5%, 50% 함유시 34.1%, 70% 함유시 38.5%로 측정되었다. Zirlo (Zr-1Nb-1.0Sn-0.1Fe) 합금의 강도는 30% 함유시 500MPa, 50% 함유시 503MPa, 70% 함유시 405 MPa이며, 변형율은 30% 함유시 42.5%, 50% 함유시 25.1%, 70% 함유시 25.1%를 나타낸다. 재결정 열처리 하는 경우 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금 및 Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe 합금 모두 as-rolled 보다 강도는 감소하는 반면에 변형율은 증가한다. 산소의 영향은 일반적으로 적정량이 들어가면 합금원소로 작용하지만 약 0.15wt% 이상의 산소가 함유되면 불순물로서 기계적 성질을 떨어뜨린다고 알려져 있다[9,10]. Table 6의 산소함량 분석결과에서 나타나듯이 스크랩을 70% 넣은 경우 산소함량이 높기 때문에 냉간 가공 시 주의가 요구된다.

### 3.3 산화시험

산화시험은 Opt. Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 이용하여 온도 400°C, 압력 103bar의 순수 물 분위기에서 static autoclave를 이용하여 실시하였다. 산화특성은 단위 면적당 질량 증가량으로 3개의 시편을 동시에 진행하여 평균값을 계산하여 산화정도를 평가하였으며 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 5일 동안 산화시험시 스크랩이 30% 첨가된 경우 질량 증가량이 21.5 mg/dm<sup>2</sup>으로 측정되었으며, 스크랩이 50% 및 70% 첨가된 시편도 유사한 값을 나타낸다. 산화시험일을 증가시켜 15일 동안 시험한 경우 스크랩이 30% 및 50% 첨가된 시편은 단위 면적당 질량 증가량은 37.2 mg/dm<sup>2</sup> 값을 나타내며, 70% 스크랩이 첨가된 샘플은 단위 면적당 질량 증가량이 35.0 mg/dm<sup>2</sup>으로 측정되었다. 30일 동안 산화시험한 경우 30% 스크랩 첨가시 단위

면적당 질량 증가량은  $52.2 \text{ mg/dm}^2$ , 50% 스크랩 첨가시  $51.5 \text{ mg/dm}^2$ , 70% 스크랩 첨가 샘플은  $48.5 \text{ mg/dm}^2$ 으로 측정되었다. 산화시험일이 증가할수록 단위 면적당 질량 증가량은 증가하고 스크랩 함량이 늘어날수록 단위 면적당 질량 증가량은 낮아진다. 단위 면적당 질량 증가량이 낮아지는 원인은 Oxygen Nitrogen Determinator의 분석결과(Table 6)를 통해서 알 수 있듯이 스크랩의 함량과 함께 Zr 합금의 기지에 산소 함량이 증가하므로 산소의 확산성과 용해도가 감소할 수 있기 때문이다. 이러한 주조품의 내식성에 미치는 합금원소의 영향 분석을 위해서는 더욱 체계적인 연구가 필요하다[16,17].

#### 4. 결 론

지르코늄 합금의 스크랩과 스폰지 비율이 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe 대신에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  합금원소를 첨가한 Zr-1.2Nb-0.28 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  합금과 Zr-1.2Nb-0.43 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  합금의 경우에는 가공한계가 매우 낮아 열간가공이 불가능하였으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 첨가되는 경우 용해시  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{ZrO}_2$ 와 Fe로 분해되어 기지내로 들어가야 하나 일부가 잔류하여 급격한 소성변형 특성의 저하를 유발시키는 것으로 여겨진다.

2) Fe가 첨가된 Zr-1.2Nb-0.2Fe 합금과 Zr-1.2Nb-0.3Fe 합금에서는 판상의  $\alpha$ 상이 관찰되고 있는 반면에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Zr-1.2Nb-0.28 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  합금과 Zr-1.2Nb-0.43 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  합금에서는 침상의  $\alpha$ 상이 관찰되었다.

3) Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe 합금과 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금 모두 스크랩 함량이 증가할수록 합금에 함유된 산소(O)의 함량은 증가한다. 산소(O)의 증가는 질량 대비 부피가 큰 스크랩의 표면에서 발생하는 산화물에 의한 것으로 여겨진다.

4) 강도는 스크랩 함유량이 증가함에 따라 증가하며, 연성은 감소한다. 이는 산소가 전위의 이동을 방해하여 강도를 증가시키고, 전위이동의 어려움에 의한 가공성이 감소하기 때문이다.

5) 산화시험일이 증가할수록 단위 면적당 질량 증가량은 증가하고 스크랩 함량이 늘어날수록 단위 면적당 질량 증가량은 낮아지며, 이는 스크랩의 함량과 함께 Zr 합금의 기지에 산소 함량이 증가하므로 산소의 확산성과 용해도가 감소할 수 있기 때문이다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업자원통상부의 융합원천소재 과제에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

- [1] R. W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer, Materials Science and Technology, "A Comprehensive Treatment, Structure and Properties of Non-Ferrous alloys", **8** (1996) 436.
- [2] Hong SI and Lee KW, J. Nucl. Mater., "Stress-induced re-orientation of hydrides and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding tubes", **340** (2005) 203-208.
- [3] Park KT, Kim SH, Hong SI, Choi MS, Cho NC, Ryu WJ and Lee JH, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, "Overview of Zirconium Production and Recycling Technology", **21** (2012) 18-30.
- [4] Nuclear Zirconium Alloy Market, Ux Consulting, "Microstructure and Deformability of Cast Zr-Nb-Fe-O alloy with High Iron and Oxygen Content" (2010).
- [5] Lee SY, Kim KT and Hong SI, J. Nucl. Mater., "Circumferential creep properties of stress-relieved Zircaloy-4 and Zr-Nb-Sn-Fe cladding tubes", **392** (2009) 63-69.
- [6] Jeong GB, Shin PW and Hong SI, Advanced Materials Research, "Effect of scrap:sponge ratio on mechanical and corrosion properties of Zr-1Nb-0.7Sn-0.1Fe alloy", **977** (2014) 94-98.
- [7] N. S. Gamba, I. A. carbajal-Ramos, M. A. Ulla, B. T. Pierini and F. C. Gennari, J. Alloys and Compounds, "Zirconium alloys produced by recycling zircaloy tuning", **578** (2013) 553-558.
- [8] Chang KI and Hong SI, J. Nucl. Mater., "Effect of sulphur on the strengthening of a Zr-Nb alloy", **373** (2008) 16-21.
- [9] Hong SI and Kim HJ, Materials Science and Engineering., "Temperature dependence of elongation in Zircaloy-4", **86** (1987) L1-L4.
- [10] Hong SI, Ryu WS and Rim CS, J. Nucl. Mater., "Thermally activated deformation of Zircaloy-4", **120** (1984) 1-5.
- [11] Hong SI, Materials Science and Engineering., "Influence of dynamic strain aging on the dislocation substructure in a uniaxial tension test", **79** (1986) 1-7.
- [12] Hong SI, Lee KW and Kim KT, J. Nucl. Mater., "Effect of the circumferential hydrides on the deformation and fracture of Zircaloy cladding tubes", **303** (2002), 169-176.
- [13] Jeong GB, Kim IW and Hong SI, J. Nucl. Mater., "Influence of microstructure modification on the circumferential creep of Zr-Nb-Sn-Fe cladding tubes", **468** (2016) 171-177.
- [14] Kim IW and Hong SI, Met. Mater. Int., "Effect of Heat Treatment on the Creep Properties of Zr-1Nb-0.12O Nuclear Cladding Tubes", **22** (2016) 216-221.
- [15] Hong SI, Song JS and Kim HS, Scripta materialia, "Thermo-mechanical processing and properties of Cu-9Fe-1.2Co microcomposite wires", **35** (2001) 1295-1300.
- [16] Kim BH, Seo JH and Park KC, J. Korea Foundry Society, "The Effect of Al and Sn Additions on Corrosion Behavior of Permanent Mold Casting Magnesium alloy", **35** (2015) 36-43.
- [17] Kim KJ, Lim SG, Ju HK and Pak SJ, J. Korea Foundry Society, "Effect of Austenitizing Ratio on the Delta ferrite Volume Fraction and Corrosion Resistance of Shell Mold Cast SSC13 Elbow Fitting", **35** (2015) 109-113.