

Zr-0.8Sn 합금의 재결정에 미치는 V과 Sb의 영향

구재송 · 김정민 · 홍순익* · 정용환

한국원자력연구소 핵연료피복관개발

*충남대학교 금속공학과

Effects of V and Sb on the Recrystallization of Zr-0.8Sn alloy

J.S. Koo, J.M. Kim, S.I. Hong*, and Y.H. Jeong

Advanced Fuel Cladding Project, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-353

*Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University, Taejeon 305-764

(1999년 7월 23일 받음, 1999년 8월 24일 최종수정본 받음)

초 록 Zr-0.8Sn합금의 재결정에 미치는 V, Sb의 영향을 조사하기 위해 냉간 압연 후 여러 온도 조건에서 열처리된 시편의 미세조직을 편광광학현미경, SEM, TEM으로 관찰하였고 미소경도계로 경도값을 측정하였다. 미세조직을 관찰한 결과 V과 Sb의 첨가에 의해 재결정이 지연되었으며, 재결정 완료 후의 결정립 성장도 억제됨이 관찰되었다. 특히 Sb는 V보다 재결정을 완료하는데 필요한 온도를 상승시키므로 재결정을 지연시키는 효과가 더욱 큰 것으로 생각된다. 이처럼 첨가원소가 증가함에 따라 재결정이 늦어지고 결정립이 미세화 되는 것은 V이나 Sb 첨가에 의해 형성된 석출물이 전위나 입계의 이동을 방해하기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract To investigate the effects of V and Sb on the recrystallization of Zr-0.8Sn alloy, the microstructure of heat-treated specimens was observed by optical microscope, SEM, and TEM. Microhardness tests were also carried out for the annealed specimens. From microstructural studies, the V or Sb additions were found to delay recrystallization process as well as grain growth. Especially, Sb was more effective in delaying the recrystallization. This delay of recrystallization and grain growth by V or Sb additions may be due to the interference in the movement of dislocation and crystal interface by V or Sb precipitates.

1. 서 론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 고온에서의 우수한 강도, 크립 특성, 피로 특성, 내부식성 및 열전도도 등으로 인하여 오랫동안 원자로내의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다.¹⁾ 특히 피복관 재료의 내식성과 기계적 특성을 향상시키기 위한 많은 연구의 결과 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4 (Zr-1.5wt.%Sn-0.2wt.%Fe-0.1wt.%Cr) 합금은 현재까지 원자로의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 수십 년 동안 사용되어 왔다. 그러나 현재 원자로의 운전 조건이 고연소도 (high burnup), 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 현재 피복관 재료로서 사용되고 있는 Zircaloy-4 합금보다 내식성 및 기계적 특성이 우수한 신합금 개발에 대한 필요성이 매우 절실하게 되었다. 현재 low Sn Zircaloy-4 합금은 내식성이 매우 우수한 것으로 보고되고 있고,²⁾ V 합금은 프랑스에서 연구 중에 있으며 Sb 합금은 일부 외국에서 연구되고 있고 특히 한국원자력연구소에서 피복관의 내식성을 향상시킬 목적으로 연구 중에 있다.³⁻⁵⁾ 그러나 Sn이 Zr합금의 재결정에 미치는 영향 및 Zr-Sn 2원계 합금의 재결정에 미치는 V, Sb의 영향에 대해서는 아직 충분히 연구되어 있지 못하다.

신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해, 여러 단계

의 가공 및 열처리 과정을 필히 거쳐야만 한다. 특히 신합금의 열처리 공정은 합금마다 재결정 온도가 다르기 때문에 각각의 합금에 대하여 다르게 적용되어야 한다. 또한 신합금의 내식성 및 기계적 특성이 합금의 열처리 정도에 따라 상당히 차이가 있기 때문에 신합금의 재결정 온도 및 재결정에 따른 조직 변화를 체계적으로 조사하는 것은 합금을 개발하는데 있어서 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 Sn 함량이 낮은 Zr-Sn 2원계 합금의 재결정에 미치는 V, Sb 원소들의 영향을 평가하고 나아가 각 합금에 대한 재결정 온도 조건을 확립하여 신합금의 열처리 공정을 최적화하기 위한 자료를 구축하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위하여 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-xV (x=0.1, 0.2, 0.4) 계의 3종, Zr-0.8Sn-xSb (x=0.1, 0.2, 0.4) 계의 3종 등 총 7종의 합금을 설계 제작하였다. 우선 합금들을 모두 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 각각 200g의 button 형태의 주괴로 제조하였다. 10^{-7} torr의 진공 상태에서 Ar가스를 주입한 후 합금원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포되는 것을 막기 위해 4번의 반복 용해를 실시하였다. 제조된

Table 1. Chemical Compositions of Zr-based Alloys.

Alloy System	I.D.	Nominal Composition(wt.%)			Analyzed Composition(wt.%)		
		Sn	V	Sb	Sn	V	Sb
Zr-Sn	S2	0.8			0.89		
Zr-Sn-V	SV1	0.8	0.1		0.84	0.10	
	SV2	0.8	0.2		0.84	0.19	
	SV3	0.8	0.4		0.89	0.40	
Zr-Sn-Sb	SS1	0.8		0.1	0.85		0.05
	SS2	0.8		0.2	0.85		0.12
	SS3	0.8		0.4	0.84		0.17

주괴의 두께는 12mm로 균일하였다. 용해에 의해 제조된 각 합금의 화학 조성을 표 1에 나타내었다.

진공유도로에서 button 형태의 주괴를 제조한 후 합금조성을 균일하게 하기 위하여 β영역인 1050°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. 균질화처리 중 시편의 과도한 산화를 방지하기 위해 스테인레스 판재로 시편을 피복하였다. 균질화처리된 주괴를 700°C에서 20분간 유지한 후 압하율 60%로 1회에 걸쳐 열간 압연을 실시하였으며 열간 압연 후 냉간 압연 시에 시편이 깨지는 것을 방지하기 위해 시편의 응력을 제거할 목적으로 700°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 그 후, 우선 압하율 50%로 1차 냉간 압연 후 시편의 응력 제거를 위해 610°C에서 2시간동안 열처리를 실시하였다. 중간 열처리 후 압하율 60%로 2차 냉간 압연을 실시하였으며 최종두께는 1mm로 균일하였다. 최종 냉간 압

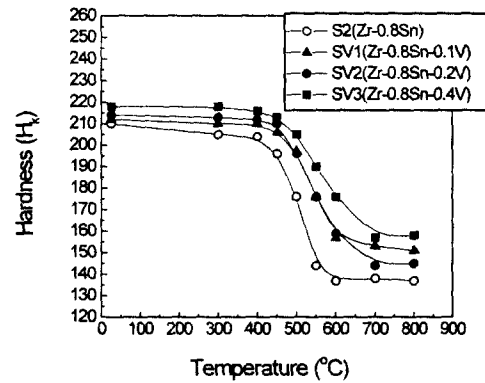


Fig. 1. Variation of micro-hardness of Zr-0.8Sn-xV alloys with annealing temperature.

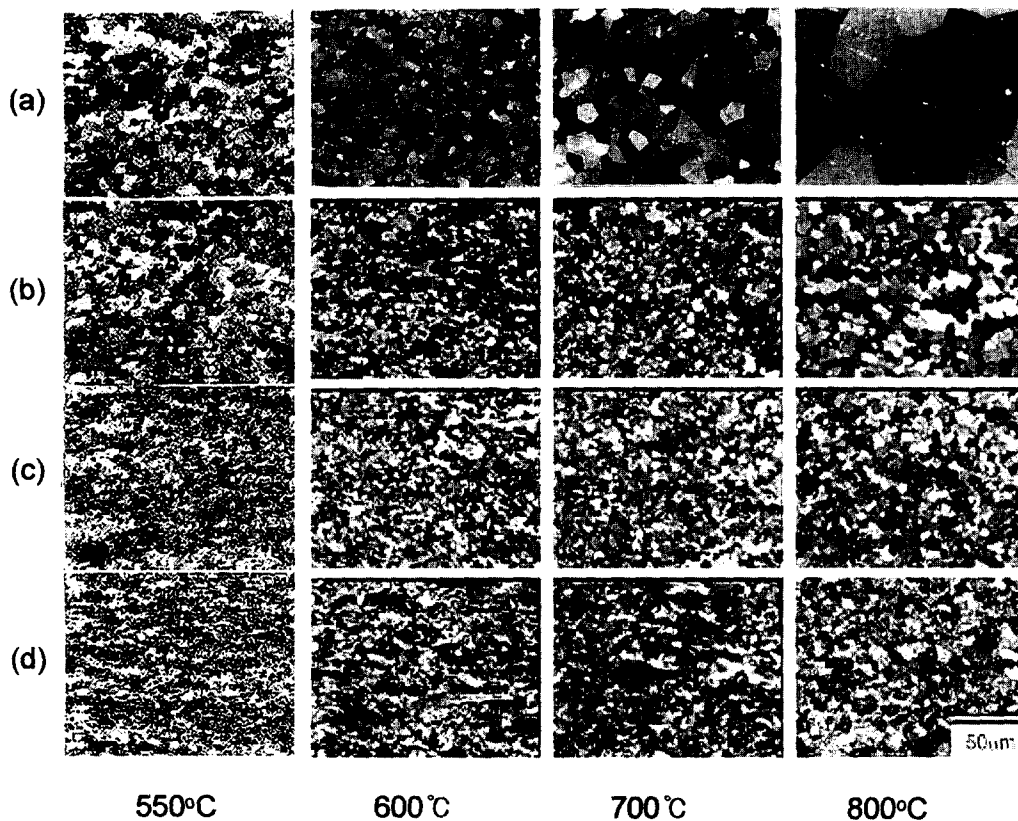


Fig. 2. Variation of optical micrographs of Zr-0.8Sn-xV alloys by annealing at various temperature for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn (b) Zr-0.8Sn-0.1V (c) Zr-0.8Sn-0.2V (d) Zr-0.8Sn-0.4V

연 후 각 시편을 10mm×15mm의 크기로 절단하여 열처리 시편으로 사용하였다. 냉간 압연 후 각 시편을 석영관에 넣어 고진공으로 밀봉하여 300, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800℃의 온도 조건에서 각 1시간씩 열처리하였고 열처리 한 직후 바로 수냉하였다.

열처리된 시편에서 일부분을 잘라내어 압연방향에 수직 한 면을 관찰할 수 있도록 hot mounting하였으며 SiC연마 지 220번과 1200번으로 연마한 다음 HF 10% + HNO₃ 45% + H₂O(증류수) 45% 용액으로 에칭을 실시한 후 광학현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다. 배율은 모든 시편에 대해 200배로 동일하게 하였다. 광학현미경으로 조직을 관찰한 시편은 다시 주사전자현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다.

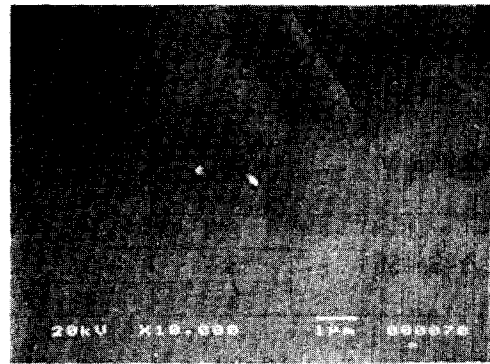
경도 측정은 하중 100g, 유지시간 10초로 하였으며 경도 값의 오차를 줄이고자 Indentor가 보다 많은 결정립을 포함할 수 있도록 좌우로 넓게 퍼진 Knoop Indentor를 사용하였다. 경도값은 모든 시편에 대해 동일하게 10회씩 측정하여 최대·최소값을 제외한 8개 값의 평균으로 결정하였다.

일부 열처리된 시편은 TEM으로 관찰하였다. SiC 연마 지로 우선 60~80μm 이내로 연마한 다음 아세톤에 2~3일 동안 담가두어 이물질질을 제거한 후 편치로 지름 3mm의 원형 시편을 제작하였다. 지름 3mm의 원형 시편을 Twin Jet Polisher를 사용하여 시편을 제작하였는데 -40℃~-50℃의 온도에서 12~17V의 전압으로 약 1.5mA의 전류를 흘려 주었으며 C₂H₅OH 900ml + HClO₄ 100ml 용액을 사용하여 박판 시편을 제작하였다. 이와 같이 제작된 시편의 미세 조직을 JOEL사의 200kV 전압의 TEM으로 관찰하였고 석출물의 성분을 TEM에 부착된 EDS 장비를 사용하여 분석하였다.

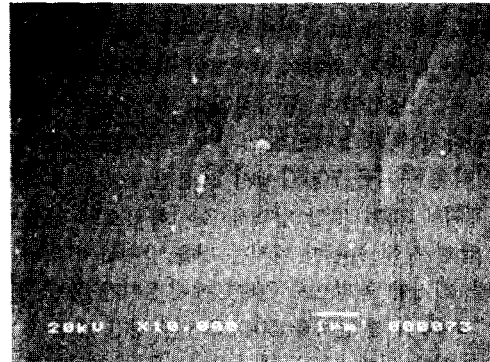
3. 결과 및 고찰

Zr 합금의 재결정에 미치는 V의 영향

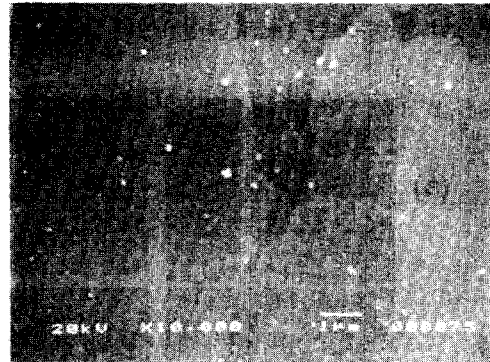
그림 1은 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-xV (X=0.1, 0.2, 0.4wt.%) 합금의 열처리 온도에 따른 경도 변화를 나타낸 곡선이다. 모든 합금은 회복 및 재결정을 나타내는 전형적인 경도의 감소를 보였는데 합금의 종류에 상관없이 약



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of Zr-0.8Sn-xV alloys annealed at 550°C for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn-0.1V (b) Zr-0.8Sn-0.2V (c) Zr-0.8Sn-0.4V



(a)

(b)

(c)

Fig. 4. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-xV alloys annealed at 550°C for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn-0.1V (b) Zr-0.8Sn-0.2V (c) Zr-0.8Sn-0.4V

450°C에서 재결정이 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 재결정 완료 온도에는 상당한 차이가 있었는데 Zr-0.8Sn합금의 경우 약 600°C에서 완료되는 반면, Zr-0.8Sn-V합금의 경우 재결정이 지연되어 약 700°C에서 완료되는 것을 알 수 있었다. 특히 V함량이 높은 SV2, SV3합금의 경우에는 이와 같은 재결정 지연현상이 더욱 명료하였다.

실제 합금별 재결정거동은 그림 2의 광학사진을 통해서도 알 수 있다. Zr-0.8Sn 합금의 경우 550°C에서 이미 재결정이 거의 완료된 모습이 보이고 있으나, Zr-Sn-xV 3원계 합금에서는 550°C에서 부분 재결정이 일어나고 있고 600°C에서 재결정이 거의 완료되는 모습이 관찰되고 있다. 특히 Zr-Sn-0.4V합금의 경우에는 700°C 근처에서도 약간의 가공조직이 관찰되고 있다. 또한 미세조직 관찰 결과로부터 미량의 V 원소를 첨가한 Zr-Sn-xV 3원계 합금에서 V를 첨가하지 않은 Zr-0.8Sn 합금에 비해 재결정완료 후에 일어나는 결정립 성장이 상당히 억제되는 사실을 알 수 있었다. 이와 같이 V 첨가가 재결정을 지연시키는 것은 Zr에 대한 Sn의 고용도는 600°C에서 약 2wt.%⁶⁾로 높은 반면에 V의 고용도는 수백 ppm으로 매우 낮아서 첨가 원소인 V이 대부분 석출물로 존재하게 되고 이들 석출물이 전위와 고착함으로써 전위의 이동을 억제하여 전위의 재배열에 의해서 일어나는 재결정의 핵생성을 억제하기 때문이라 사료된다.⁷⁾ 마찬가지로 석출물은 재결정완료 후에 결정립계의 이동을 방해함으로써 결정립 성장을 억제하리라고

생각된다.

Zr-Sn-xV 3원계 합금에 형성된 석출물을 실제로 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였으며 그 결과는 그림 3에 나타내었다. 첨가원소인 V의 함유량이 증가할수록 석출물의 크기가 증가하고 석출물의 분포가 조밀해짐을 알 수 있었으며, 이들 석출물에 대한 EDS 분석 결과 V을 상당량 함유한 석출물임이 밝혀졌다.⁵⁾ 재결정이 일어나는 과정을 더욱 세밀하게 관찰하기 위하여 TEM을 이용하였는데 그림 4에 550°C에서 1시간 열처리된 Zr-Sn-xV (x=0.1, 0.2, 0.4wt.%) 합금의 TEM 미세조직을 나타내었다. 사진에서

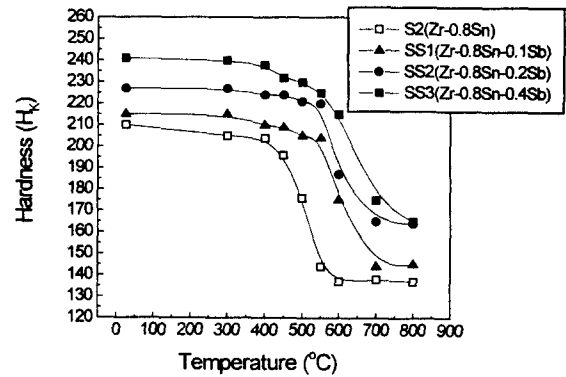


Fig. 5. Variation of micro-hardness of Zr-0.8Sn-xSb alloys with annealing temperature.

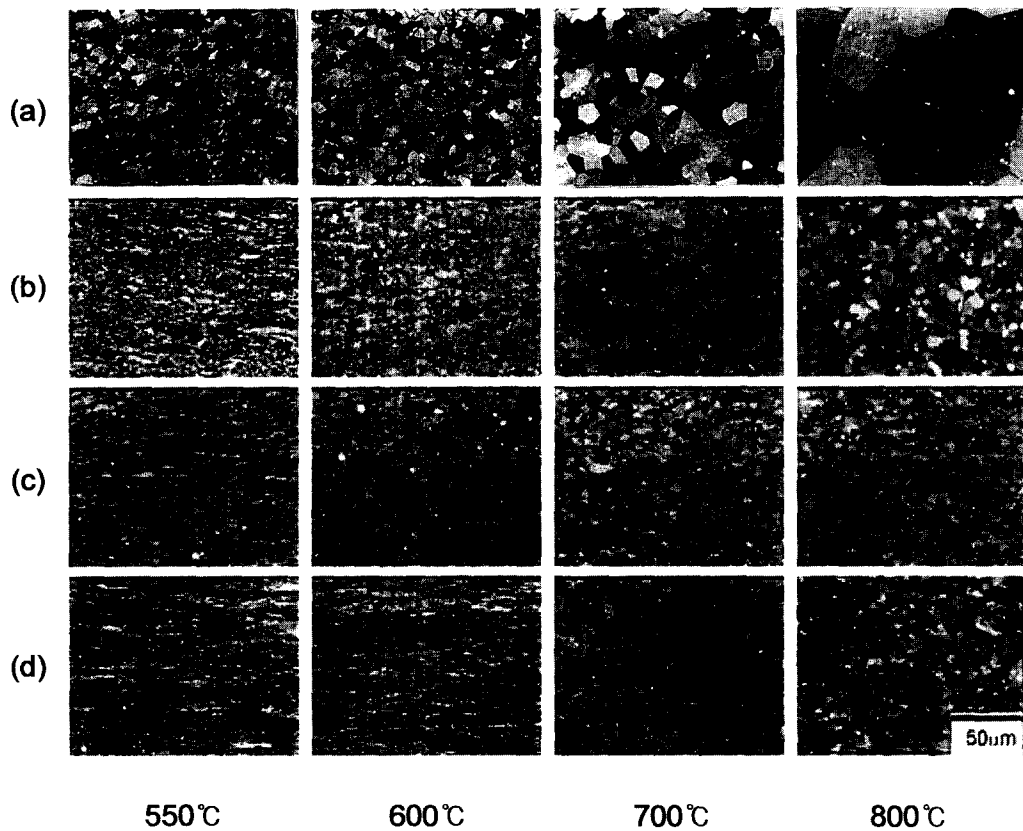


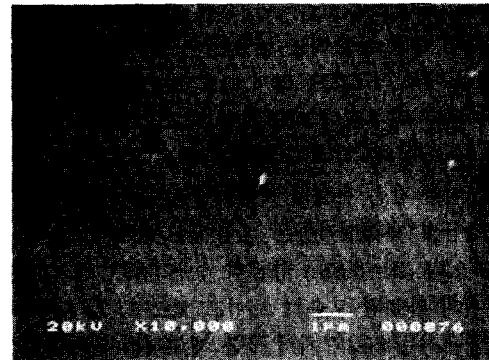
Fig. 6. Variation of optical micrographs of Zr-0.8Sn-xSb alloys by annealing at various temperature for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn (b) Zr-0.8Sn-0.1Sb (c) Zr-0.8Sn-0.2Sb (d) Zr-0.8Sn-0.4Sb

보이듯이 V의 첨가량이 증가할수록 가공조직이 상대적으로 많이 남아 있는 모습을 관찰할 수 있어 V은 재결정을 지연시킴을 확인할 수 있었다.

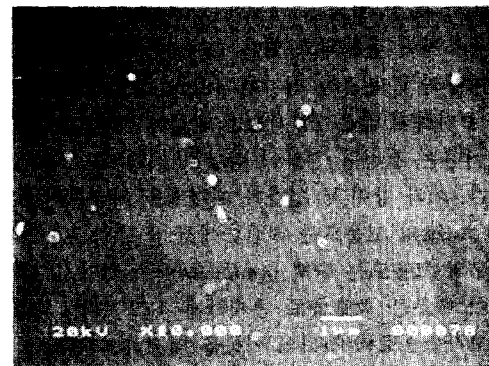
Zr 합금의 재결정에 미치는 Sb의 영향

Zr-0.8Sn에 첨가되는 Sb가 재결정거동에 미치는 영향을 그림 5에 나타내었으며, 전체적인 경향은 그림 1의 Zr-0.8Sn-xV 3원계 합금의 경도 변화와 비슷하였다. 절대적인 경도값은 Zr-0.8Sn-V계 합금이 Zr-0.8Sn-Sb계에 비하여 높게 나타나고 있으므로 Sb가 V에 비해 강도 증가에 더욱 효과적일 것임을 시사하였다. 재결정 개시 온도를 보면 약 600℃로 Zr-0.8Sn과 Zr-Sn-xV 3원계 합금에 비하여 높게 나타나고 있다. 또한 Sb의 함량이 0.4%로 높은 SS3합금에서는 경도값의 변화가 거의 없는 재결정 완료 온도가 800℃ 이상이라는 것을 추측할 수 있다. 따라서, Sb의 첨가에 따른 Zr-0.8Sn합금의 재결정 지연 효과는 V에 비하여 더욱 크다고 결론지을 수 있었다.

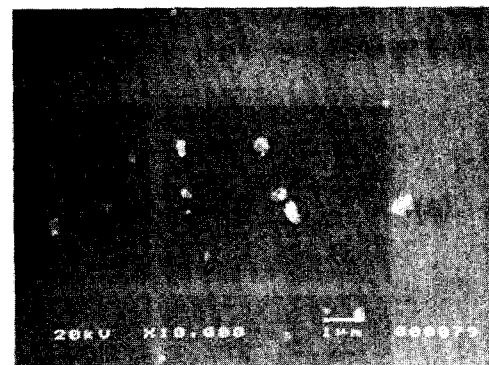
그림 6은 Zr-0.8wt.%Sn, Zr-0.8Sn-xSb(x=0.1, 0.2, 0.4wt.%) 합금의 열처리 온도에 따른 미세조직을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. Zr-0.8Sn합금의 경우 550℃에서 이미 재결정이 거의 완료되었지만 Zr-0.8Sn-xSb합금들에서는 아직도 가공조직이 선명히 보이고 있다. Zr-0.8Sn-0.1Sb, Zr-0.8Sn-0.2Sb합금의 경우를 보면 600℃에서는 재결정이 진행 중에 있는, 700℃에서는 재결정이 완료된 조직을 나타낸다. Sb 함유량이 가장 높은 Zr-0.8Sn-0.4Sb 합금에서는 700℃에서도 아직 부분재결정 조직이 관찰되고 있고 800℃에서 거의 재결정이 완료된 모습을 보인다. 결정립 성장측면을 비교하면 Zr-0.8Sn합금에서는 700~800℃ 사이에서 결정립 성장이 관찰되고 있지만 Zr-0.8Sn-xSb 합금의 경우에는 동일 온도범위에서 결정립 성장이 일어나지 않고 있다. 이처럼 Zr-0.8Sn-xSb 합금에서도 Zr-0.8Sn-xV 합금에서와 마찬가지로 재결정 온도가 상승(재결정의 지연)하는 것은 Sb 원소가 함유된 석출물이 전위의 재배열을 방해하여 재결정의 핵생성을 억제하기 때문이라 사료된다. 또한 Sb-석출물은 결정립계의 이동을 방해하여 V-석출물처럼 결정립 성장의 억제에 매우 효과적인 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM micrographs of Zr-0.8Sn-xSb alloys annealed at 550℃ for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn-0.1Sb (b) Zr-0.8Sn-0.2Sb (c) Zr-0.8Sn-0.4Sb



(a)

(b)

(c)

Fig. 8. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-xSb alloys annealed at 550℃ for 1 hour. (a) Zr-0.8Sn-0.1Sb (b) Zr-0.8Sn-0.2Sb (c) Zr-0.8Sn-0.4Sb

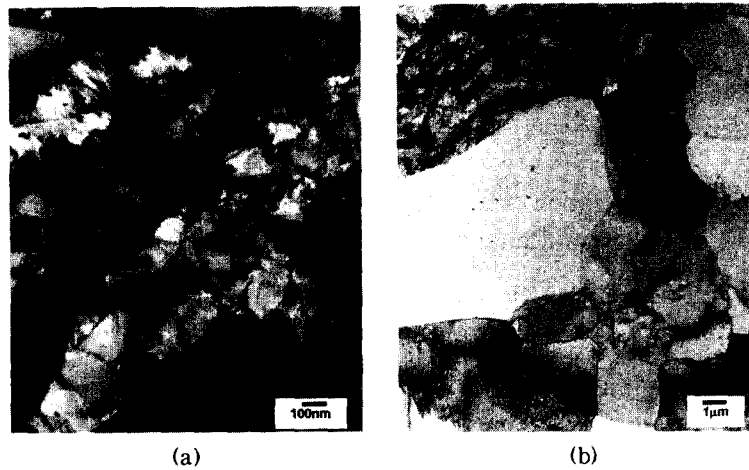


Fig. 9. TEM micrographs showing the formation of recrystallization nuclei by subgrain coalescence.
(a) coalescence of subgrains (b) progress of recrystallization

합금별로 형성된 석출물의 SEM 관찰 결과는 그림 7에서 보여지는데, Zr-Sn-xV 3원계 합금의 경우와 마찬가지로 상당히 많은 석출물들이 관찰되고 있으며 Sb의 양이 증가할수록 석출물의 크기와 수가 증가함을 알 수 있었다. 이들 석출물에 대한 EDS 분석 결과 Sb 원소를 상당량 함유한 석출물들이 밝혀졌다.⁵⁾ 그림 8은 550°C에서 1시간 열처리된 Zr-Sn-xSb(x=0.1, 0.2, 0.4wt.%) 합금의 미세조직을 TEM으로 관찰한 결과로서 Sb의 첨가량이 증가할수록 가공 조직의 비율이 증가함을 관찰할 수 있는데 이는 Sb 원소의 첨가량이 증가할수록 재결정이 지연된다는 사실을 다시 한번 입증하는 것이다.

합금의 재결정기구를 설명하는 이론에는 고전적 핵생성 이론, 벌즈(Bulge) 기구, 아결정립의 합체 및 성장^{6,8)} 등이 있으며 여러 열처리 시편을 전자현미경으로 관찰한 결과 Zr-Sn계 합금의 재결정은 아결정립의 합체에 의한 것으로 추정되어진다. Cahn⁸⁾은 심하게 가공된 조직에서 전위들이 에너지감소를 위해 재배열하여 아결정립을 형성하는데 재결정의 핵은 이 다각형화에 의해 형성된 아결정립이라고 제시한바 있다. 그림 9는 냉간 압연재의 재결정 과정을 보여주고 있는 TEM 사진들로 (a)는 아결정립들이 합체에 의해 내부에 전위가 거의 없는 핵이 생성되는 과정을 보여주고 있으며, (b)는 이러한 아결정립의 합체 및 전위의 재배열에 의해 재결정이 진행되고 있는 조직을 보여주고 있다.

4. 결 론

Zr-0.8Sn 합금의 재결정에 미치는 V, Sb의 영향에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 냉간 압연재의 정도 및 미세조직 변화를 살펴본 결과 회복, 재결정, 결정립 성장의 3 단계로 구성된 전형적인 재

결정 거동을 보였다.

2) Zr-0.8Sn 2원계 합금에 V 원소를 미량 첨가한 결과 Zr-0.8Sn 2원계 합금에 비해 재결정 온도가 상승하였으며 재결정 후 결정립 성장이 억제되었다.

3) Zr-0.8Sn 2원계 합금에 Sb를 미량 첨가한 결과 재결정 후 결정립 성장이 억제되었고 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-V 합금에 비해 재결정 온도가 상승하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y.H. Jeong et al., KAERI report RR-1580/95 (1995).
2. C. M. Eucken, P. J. Finden, S. Trapp-Pritsching and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023 (1988) 113.
3. Y.H. Jeong and C.H. Kim, J. of Korean Inst. of Met. & Mater. **33**, no.5 (1995) 682.
4. Y.H. Jeong and K.H. Kim, J. of Corr. Sci. Soc. of Korea, **25**, no.2 (1996) 160.
5. C.J. Jeon, S.J. Kim, and Y.H. Jeong, Korean J. of Mater. Research **8**, no.12 (1998) 1099.
6. N. Sano and K. Takeda, J. Nucl. Mater. **252**, (1998) 63.
7. R. W. Cahn and R. G. Davis, Phil. Mag., **5**, (1960) 1119.
8. R. W. Cahn, Proc. Phys. Soc. **A64**, (1950) 324.