

Zr-xSn 이원계 합금의 재결정에 관한 연구

이명호 · 구재송 · 정용환 · 정연호

한국원자력연구소 핵연료피복관개발

A study on the Recrystallization Behavior of Zr-xSn Binary Alloys

M.H.Lee, J.S.Koo, Y.H.Jeong and Y.H.Jung

Advanced Zr-Alloy Development, Korea Atomic Energy Research Institute

(1999년 8월 28일 받음, 1999년 9월 22일 최종수정본 받음)

초록 Zr합금의 재결정에 미치는 Sn영향을 조사하기 위해서 Zr-xSn ($x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0\text{wt.\%}$) 합금을 판재로 제조하여 $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 Zr합금의 경도, 미세조직 및 석출물 특성을 미소경도계, 광학 현미경 및 투파 전자 현미경을 이용하여 조사하였다. 냉간가공된 Zr-xSn 합금은 회복, 재결정, 결정립 성장의 전형적인 거동을 나타냈으며, 냉간가공재의 재결정은 500°C 에서 700°C 범위에서 완료되었다. Sn량이 증가함에 따라서 합금의 재결정온도는 증가하였고 재결정후의 결정립 크기는 감소하였다. 경도 변화는 미세조직 변화와 잘 일치하는 경향을 보였다. 실험 결과로부터 냉간 가공된 Zr합금의 재결정은 아결정립의 합체 및 성장기구에 의해서 일어나는 것으로 평가되었다.

Abstract To investigate the effect of Sn on the recrystallization of Zr-based alloys, Zr-xSn ($x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0\text{wt.\%}$) alloys were manufactured to be the sheets through the defined manufacturing procedure. The specimens were annealed at 300°C to 800°C for 1 hour. The hardness, microstructure and precipitate of the alloys with the annealing temperature were investigated by using micro-knoop hardness tester, optical microscope(O/M) and transmission electron microscope(TEM), respectively. The cold-worked Zr-xSn alloys showed the typical behavior of the recovery, recrystallization, and grain growth. The recrystallization of Zr-xSn alloys occurred between 500°C and 700°C . As the Sn content increased, the recrystallization temperature of the cold-worked alloys increased but their grain sizes after recrystallization decreased. It is suggested that the recrystallization of the cold-worked Zr alloys be occurred by the subgrain coalescence and growth mechanism.

1. 서 론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 고온에서의 우수한 강도, 크립 특성 및 내부식성 등으로 인하여 오랫동안 원자로 내의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다.¹⁾ 특히 피복관 재료의 내식성 및 기계적 특성을 향상시키기 위해 수많은 연구를 거듭한 끝에 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, 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도 (high burnup) 핵연료 사용, 열효율을 향상시키기 위한 원자로의 고온 가동, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 원자로의 운전 조건이 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 있다.²⁾ 그러나 Sn이 Zr합금의 재결정에 미치는 영향에 대해서는 아직 충분히 연구되어 있지 못하다. 신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해 등, 여러

단계의 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.^{3,4)}

따라서 본 연구에서는 Zr-Sn 2원계 합금에서 Zr의 재결정에 미치는 Sn의 영향을 규명하며 나아가 각 합금에 대한 재결정 온도 조건을 확립하여 신합금의 열처리 공정을 최적화하기 위한 자료를 구축하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편제작

본 연구를 위하여 Zr-xSn ($x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0$) 계의 4종의 합금을 설계 제작하여 준비하였다. 우선 모든 합금들을 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 각각 200g의 button 형태의 주괴로 제조하였다. 10^{-7}torr 의 진공 상태에서 Ar가스를 주입한 후 합금원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포

Table 1. Chemical composition of Zr-xSn alloys.

Alloy System	I.D.	Nominal Composition (wt.%)	Analyzed Composition (wt.%)
		Sn	Sn
Zr-Sn	S1	0.5	0.55
	S2	0.8	0.89
	S3	1.5	1.29
	S4	2.0	2.13

되는 것을 막기 위해 반복 용해를 4회 실시하였다. 제조된 주괴의 두께는 12mm로 균일하였다. 용해에 의해 제조된 각 합금의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 진공 유도로에서 button 형태의 주괴를 제조한 후 합금조성을 균일하게 하기 위하여 β 영역인 1050°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. 균질화 처리된 주괴를 700°C에서 20분간 유지한 후 압하율 60%로 1회에 걸쳐 열간 압연을 실시하였다. 열간 압연 후 냉간 압연 시에 시편이 깨지는 것을 방지하기 위해 시편의 응력을 제거할 목적으로 700°C에서 2시간 동안 진공 열처리한 후 다음과 같이 냉간 압연하여 시편을 판재로 만들었다. 우선 압하율 50%로 1차 냉간 압연한 후 시편의 응력을 제거를 위해 610°C에서 2시간동안 열처리를 실시한 다음 압하율 60%로 2차 냉간 압연을 실시하여 시편의 최종두께가 균일하게 1mm가 되도록 하였다. 최종 냉

간 압연된 각 시편을 10mm × 15mm의 크기로 절단하여 열처리 시편으로 사용하였다.

2-2. 열처리 및 미세조직 관찰

냉간 압연 후 각 시편을 석영관에 넣어 고진공으로 밀봉하여 300, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800°C의 온도 조건에서 각 1시간씩 3-zone 관상로에서 열처리하였고 열처리한 직후 바로 수냉하였다. 열처리된 시편에서 일부분을 잘라내어 압연방향에 수직한 면을 관찰할 수 있도록 hot mounting하였으며 SiC연마지 220번과 1200번으로 연마

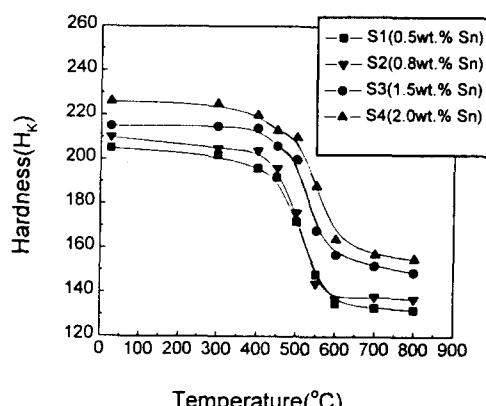


Fig. 1. Variation of knoop hardness of Zr-xSn alloys with annealing temperature.

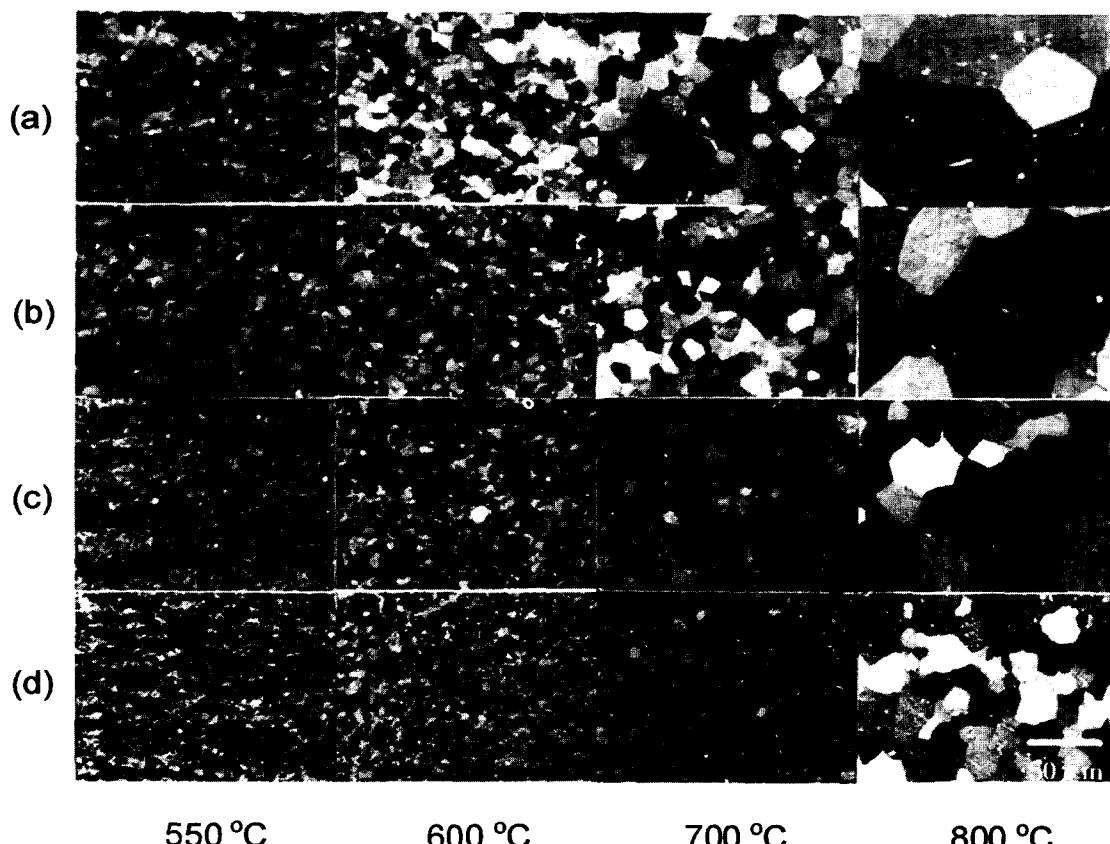


Fig. 2. Variation of optical micrographs of Zr-xSn alloys by annealing at various temperature for 1 hour.
(a) 0.5wt.%Sn (b) 0.8wt.%Sn (c) 1.5wt.%Sn (d) 2.0wt.%Sn

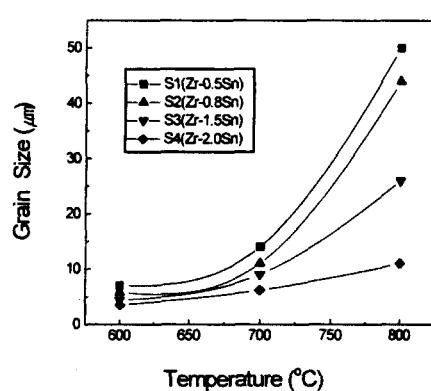


Fig. 3. Variation of grain size with annealing temperature in Zr-xSn alloys.

한 다음 HF 10% + HNO₃ 45% + H₂O(증류수) 45% 용액으로 에칭을 실시한 후 광학현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다.

광학현미경으로 조직을 관찰한 시편에 대해 다시 주사전자현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다. TEM 시편은 지름 3mm의 원형 시편을 Twin Jet Polisher를 사용하여 시편을 제작하였는데 -40°C ~ -50°C의 온도에서 12~17V의 전압으로 약 1.5mA의 전류를 흘려주었으며 C₂H₅OH 900ml + HClO₄ 100ml 용액을 사용하여 박판 시편을 제

작하였다. 이와 같이 제작된 시편의 미세조직을 JOEL사의 200kV 전압의 TEM으로 관찰하였고 석출물의 성분을 TEM에 부착된 EDS 장비를 사용하여 분석하였다. 광학현미경으로 조직을 관찰한 후 그 시편을 그대로 경도 측정에 사용하였다. 기계적 이방성을 갖는 재료에서 Knoop 경도를 측정할 때 경도값은 시편방위에 크게 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 동일한 시편 방위를 갖도록 시편을 배열하여 압연방향에 수직인 면에 대하여 경도를 측정하였다. 경도 측정은 하중 100g, 유지시간 10초로 하였으며 경도값의 오차를 줄이고자 압흔족이 보다 많은 결정립을 포함할 수 있도록 좌우로 넓게 퍼진 Knoop 압흔족을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리 온도에 따른 경도 변화

Fig. 1은 Zr-xSn(x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0wt.%) 합금의 열처리 온도에 따른 경도 분포를 보여주고 있다. 상온에서 450°C까지는 가공상태 초기의 경도값을 거의 유지하는 회복 단계, 500°C ~ 600°C 사이에서는 경도값이 급격히 감소하는 재결정 단계, 600°C 이상에서는 경도값이 비교적 일정하게 유지되는 결정립 성장 과정을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에 이용된 Zr 합금은 회복, 재결정, 결정립 성장의 3단계를 거치는 일반적인 합금의 재결정 거동을 따르고 있음을 알 수 있다. 또한 Sn의 함량이 증가할수록 초기 경

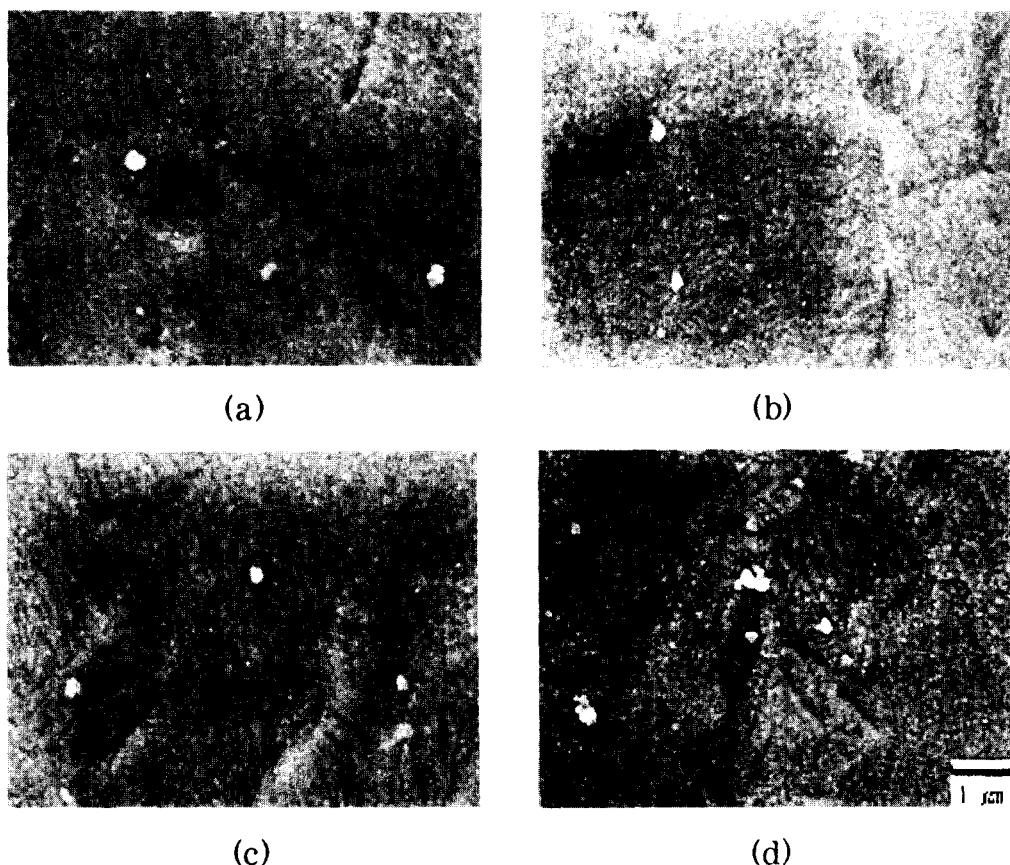


Fig. 4. SEM micrographs of Zr-xSn alloys annealed at 550°C for 1 hour. (a) 0.5wt.%Sn (b) 0.8wt.%Sn (c) 1.5wt.%Sn (d) 2.0wt.%Sn

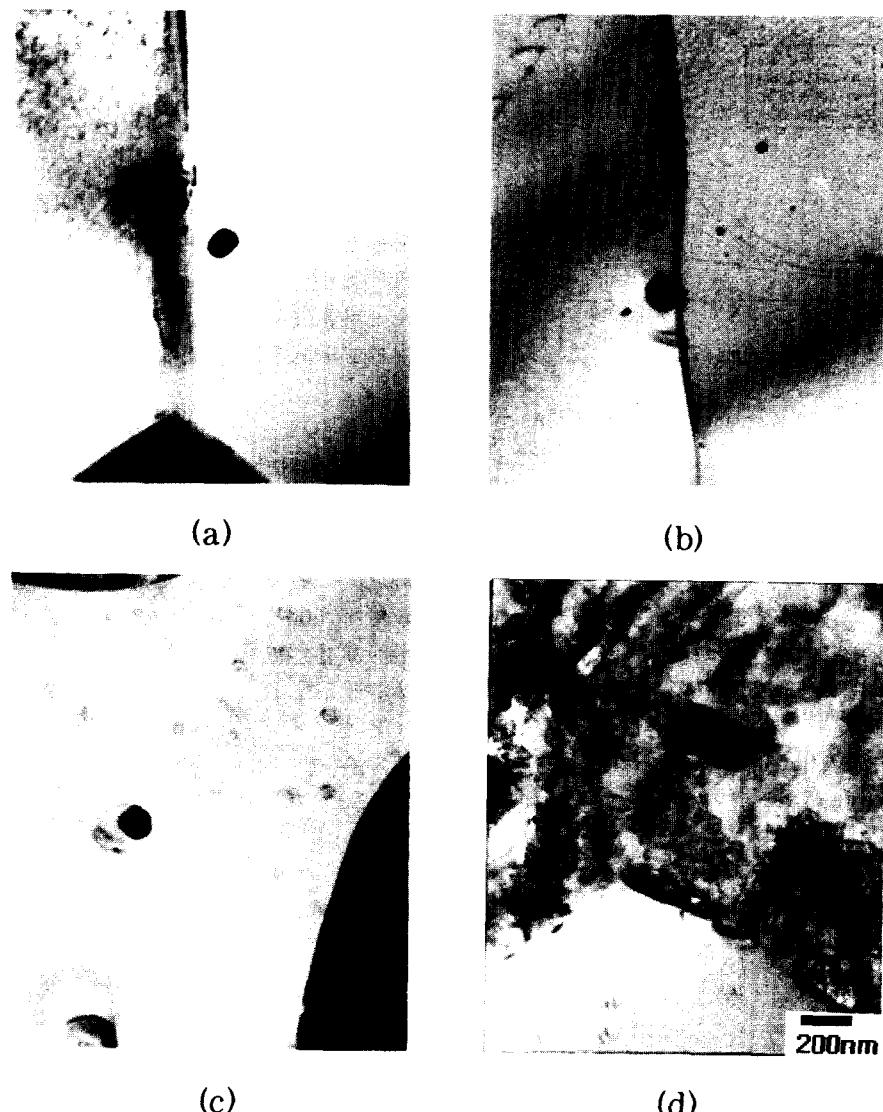


Fig. 5. TEM micrographs of precipitates of Zr-xSn alloys annealed at 550°C for 1 hour.
 (a) 0.5wt.%Sn (b) 0.8wt.%Sn (c) 1.5wt.%Sn (d) 2.0wt.%Sn

도값이 높게 나타나고 있는데 이는 Sn의 첨가에 의한 고용 강화에 의하여 냉간 가공 중 내부에 높은 응력장이 형성되어^{5,6)} 초기 경도값이 높게 나타나는 것으로 보여진다.

여기서 Sn의 함량이 증가할수록 재결정이 자연되는 것을 관찰할 수 있는데 이는 Sn 원소가 Zr합금 내에 치환형 고용체로서 존재하여 Zr-xSn 합금에 격자 뒤틀림을 유발하여 냉간 가공 시에 전위나 공공의 이동을 방해하게 되는데 이는 결과적으로 재결정의 핵생성을 위한 활성화에너지를 상승시켜 재결정을 자연시키게 된다. 재결정이 완전히 일어난 후의 800°C에서의 경도값과 냉간가공 상태의 경도값을 비교할 때 합금 원소간의 경도차는 재결정 후에도 그대로 유지되는 것을 알 수 있다. 즉 초기에 Sn이 많이 첨가된 합금이 재결정 후에도 경도가 높게 나타난다.

이는 재결정 후에도 고용강화 효과를 그대로 유지한다는 것을 의미하는 것으로서 재결정에 의해서는 단지 가공에 의해 도입된 축척에너지가 소멸되는 것을 알 수 있다. 따라서

합금원소의 첨가량이⁷⁾ 다를 경우에 냉간가공에 의해 도입되는 축척에너지라는 거의 비슷한 것을 알 수 있고, 재결정 동안에는 비슷한 정도의 축척에너지가 소멸된다. 그러나 재결정 온도는 합금량이 많을수록 증가한다. 이는 재결정을 위한 구동력은 비슷하지만 Sn이 증가할수록 활성화 에너지가 커져서 재결정이 늦어지는 것으로 사료된다.

3-2. 재결정에 따른 미세조직 변화

Fig. 2는 Zr-xSn($x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0\text{wt.\%}$) 합금의 열처리 온도에 따른 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 상온(RT)에서 500°C까지는 각 합금에서 동일하게 가공조직이 그대로 보이고 있으며 온도에 따른 조직의 변화는 관찰되지 않고 있다. Zr-0.8Sn 합금은 500°C에서 재결정이 시작되어 550°C에서 재결정이 거의 완료되며 Zr-1.5Sn 합금과 Zr-2.0Sn 합금은 550°C에서 재결정이 시작되어 600°C에서 재결정이 완료된다. 그리고 재결정 이후에 결정립 성장의 과정에서 Sn함량이 증가할수록 결정립이

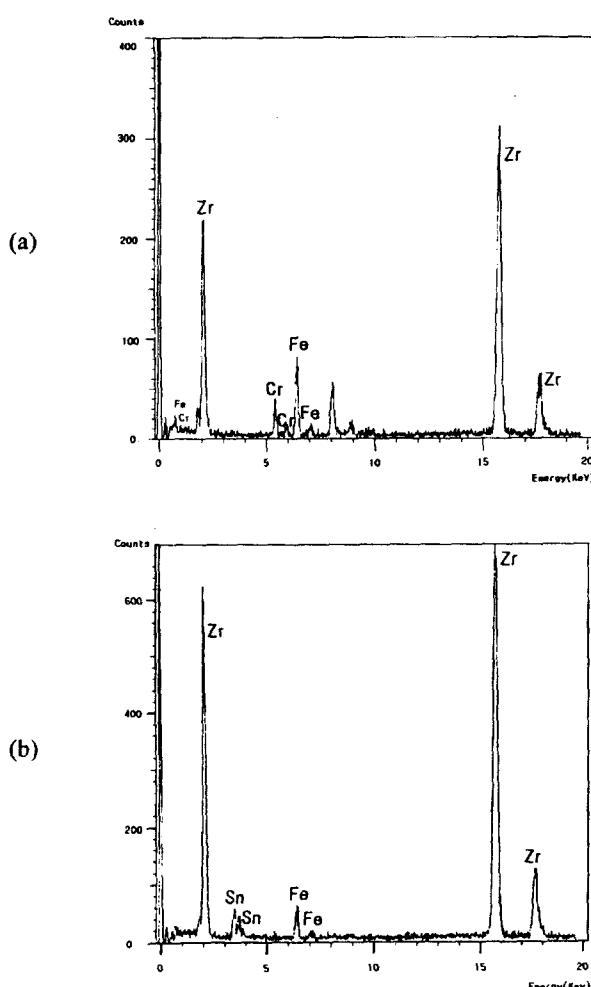


Fig. 6. EDS spectra of precipitates of Zr-xSn alloys annealed at 550°C for 1 hour. (a) 0.5, 0.8, 1.5wt.%Sn (b) 2.0wt.%Sn

미세해졌는데 이는 Zr기지 내에 Sn입자의 고용량이 증가함수록 결정립 성장이 억제되기 때문이다. 또한 온도 변화

에 따른 미세조직 변화는 Fig. 1의 경도 변화와 매우 잘 일치하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 3은 Zr-xSn 2원계 합금의 온도에 따른 결정립 크기 변화를 나타낸 것이다. Sn의 첨가량이 증가할수록 결정립의 성장이 억제되는 사실을 알 수 있다. 또한 Sn이 미량 첨가된 경우에는 800°C에서 결정립 성장이 급격히 일어나지만 Sn이 많이 첨가된 Zr-2.0wt.%Sn 합금에서는 결정립 성장이 억제되는데 이는 Sn의 첨가량이 증가할수록 결정입계의 이동이 더욱 어려워지기 때문이다.

Fig. 4는 550°C에서 1시간 소둔 열처리한 Zr-xSn 2원계 합금의 석출물을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금들의 경우는 석출물의 크기나 분포에 특별한 변화가 없으나, Sn의 함유량이 2.0wt.%인 합금의 경우에는 약간 큰 석출물이 관찰된다.

Fig. 5는 550°C에서 1시간 열처리한 Zr-Sn 2원계 합금의 석출물을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과이다. SEM 미세조직 관찰 결과와 마찬가지로 Sn을 각각 0.5, 0.8, 1.5wt.% 함유한 합금들의 경우 석출물의 크기나 분포에 변화가 거의 없으며 미세조직도 모두 재결정 조직을 보인다. 그러나 2.0wt%Sn이 합금에서는 매우 큰 석출물이 관찰되며, 동일 조건인 550°C에서 1시간 열처리를 했음에도 불구하고 많은 재결정이 되지 않는 상태의 조직을 보인다. 이들 합금에서 관찰된 석출물들을 EDS로 분석한 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 두 종류의 석출물이 형성됨을 확인하였다. 즉 Sn이 1.5wt%이하로 첨가된 합금들에서는 주로 Fe, Cr이 포함된 석출물이 형성되지만 2.0wt%Sn합금에서는 Sn이 함유된 석출물이 형성된다.

여기서 Fe나 Cr을 합금원소로 첨가하지 않았음에도 불구하고 석출물로 나타나는 것은 Fe, Cr의 고용도가 매우 낮은 것과 관련이 있다. Zr내에서 Fe, Cr의 고용도가 매우

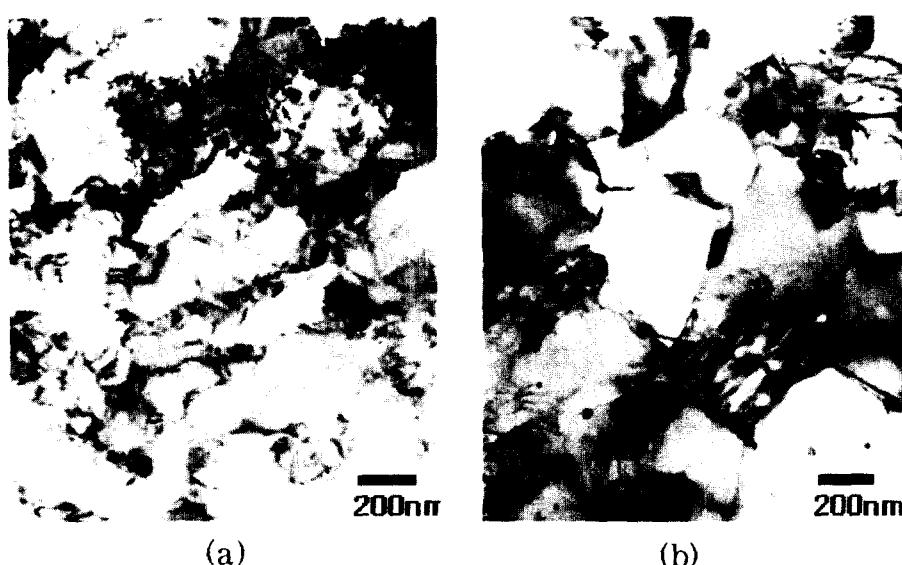


Fig. 7. TEM micrographs of Zr-0.8Sn alloy at 550°C for 1 hour showing the formation of a recrystallization nucleus by subgrain coalescence. (a) coalescence of subgrains (b) formation of a recrystallization structure

낮은 반면에 원소재인 sponge Zr내에는 수백ppm의 Fe, Cr이 불순물로 포함되기 때문에 석출물로 나타나는 것이다. 본 연구에서 관찰된 석출물 분석결과는 Sn의 고용도와 또한 밀접한 관계를 갖는다. 2.0wt%Sn 이 포함된 석출물이 관찰되는 것은 Sn이 고용도가 1.6wt%인 것과 관련이 있다.

3.3 재결정 기구

Fig. 7은 아결정립 조대화에 의한 냉간 압연재의 재결정 과정을 보여주고 있는 TEM 사진이다. Fig. 7의 (a)는 재결정핵이 아결정립 합체에 의해 생성되는 과정을 보여주고 있다. 사진에서 어두운 부분은 가공에 의해 생성된 아결정립인데 전위들이 일부 소멸되는 모양이 관찰되고 있으며 흰 부분은 대부분의 전위가 소멸되어 아결정립의 합체가 일어나고 있는 미세조직 변화를 보여주고 있다. Fig. 7의 (b)는 Fig. (a)에 비해 재결정이 많이 진행되어 새로운 재결정립이 관찰되고 있으며 흰 부분은 이미 재결정이 완료되어 있다.

이러한 미세조직 관찰 결과를 토대로 하여 냉간 가공된 Zr합금의 재결정 기구를 살펴보면 다음과 같다. 가공조직에서는 아결정립 구조의 전위조직이 형성되게 되는데 이는 열처리를 하게되면 이웃하는 아결정립들이 합체에 의해 조대화 되는 현상이 발생한다. 조대화된 두 아결정립은 다시 커다란 아결정립으로 합체되어 점차 새로운 결정립으로 변해나가며 결국에는 고경각 경계를 갖는 재결정핵이 형성된다. 따라서 본 연구에서 사용된 Zr-Sn계 합금들은 아결정립 합체에 의해서 재결정이 일어난다고 할 수 있다.

4. 결 론

- Zr-xSn 냉간 압연재의 경도 및 미세조직 변화를 살펴본 결과 Zr-xSn 냉간 압연재는 회복, 재결정, 결정립 성장의 3 단계로 구성된 전형적인 재결정 거동을 보였으며, Sn의 첨가량이 증가할수록 재결정은 늦게 일어난다.

- 석출물의 특성을 분석한 결과 Sn이 1.5wt%이하일 때는 Zr-Fe-Cr이 함유된 석출물이 형성되고 Sn이 2.0wt % 이상에서는 Zr-Sn 석출물이 형성된다.

- 미세조직 관찰 결과를 근거로하여 Zr-xSn합금의 재결정기구를 조사한 결과, 냉간 압연재의 경우 아결정립 합체 및 성장에 의해 재결정이 일어나는 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Y.H.Jeong, KAERI Report, "Development of Cladding Materials for High Burn-up Fuel", KAERI/RR-1580/95 (1995).
- C. M. Eucken, P. J. Finden, Siegrun Trapp-Pritsching and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023, (1988) 113.
- Y.H.Jeong and C.H.Kim, J. of the Korean Inst. of Met and Mater. 33 (1995) 682.
- Y.H.Jeong and K.H.Kim, J. of the Corrosion Sci. Soc. of Korea, 25 (1996) 160.
- S. H. Bush, R. S. Kemper, D. L. Gray, "Recovery and Recrystallization of Zirconium and It's Alloys", PART 1, HW-69678, UC-25, Metals, Ceramics and Materials, (TID-4500, 16th Ed.), (1961).
- P. Cotterill, P. R. Mould, Recrystallization and Grain Growth in Metals, (1976).
- D. L. Gray, "Recovery and Recrystallization of Zirconium and It's Alloys", PART 2, HW-69679, UC-25, Metals, Ceramics and Materials, (TID-4500, 16th Ed.), (1961).