

Fe와 V이 Zr-0.8Sn 합금의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태 특성에 미치는 영향

오영민·김선진
한양대학교 공과대학 재료공학과

The Effects of Fe and V on the Characteristics of β to α Transformation for Zr-0.8Sn Alloys

Young-Min Oh and Seon-Jin Kim
Dept of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

(2000년 3월 7일 받음, 2000년 8월 10일 최종수정본 받음)

초 록 Zr-0.8Sn 합금의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태 특성에 미치는 Fe와 V의 영향을 광학현미경과 투과전자현미경으로 연구하였다. 공냉의 경우에는 V의 첨가량이 증가함에 따라 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도가 감소하여 미세한 α -lath들의 폭을 더욱 감소시켰으나, Fe의 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 오히려 α -lath의 폭이 약간 증가하였다. 수냉의 경우에는 모든 합금에서 martensite 미세구조를 보였다. 수냉한 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-0.1Fe, Zr-0.8Sn-0.2Fe, Zr-0.8Sn-0.4Fe, Zr-0.8Sn-0.1V 그리고 Zr-0.8Sn-0.2V 합금에서는 주로 slipped martensite 미세구조가 형성된 반면에 수냉한 Zr-0.8Sn-0.4V 합금에서는 twinned martensite 미세구조가 관찰되었다. 수냉한 Zr-0.8Sn 합금에서 V의 첨가량이 증가함에 따라 slipped martensite에서 twinned martensite 미세구조로의 전이는 M_s 온도의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

Abstract The effects of Fe and V content on the characteristics of β to α phase transformation for Zr-0.8Sn alloys were studied by optical and transmission electron microscopy. With increasing V content, $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ transformation temperature decreased, thus allowing the width of α -lath to be fine in air-cooled Zr-0.8Sn-xV alloys. The width of α -lath, however, was slightly increased with Fe content. While the β to α transformed microstructures of water-quenched Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-0.1Fe, Zr-0.8Sn-0.2Fe, Zr-0.8Sn-0.4Fe, Zr-0.8Sn-0.1V and Zr-0.8Sn-0.2V were mainly slipped martensite, that of water-quenched Zr-0.8Sn-0.4V was predominantly twinned martensite. The transition of slipped martensite to twinned martensite in Zr-0.8Sn-xV was thought to be due to the decrease of M_s temperature.

Key words : zirconium alloy, optical microscopy, transmission electron microscopy, phase transformation, martensite

1. 서 론

Zr 합금은 원자력발전소의 핵연료피복관 재료로 사용되어 왔으나, 최근에 이르러 발전효율의 향상과 1차 계통의 방사선량 감소를 위하여 원자력발전소 가동조건이 장주기·고연소도 및 고pH 운전으로 변화하는 추세에 따라, 기존 Zr 합금의 사용이 한계에 이르렀기 때문에 원전 선진국을 중심으로 이러한 가동조건에 적용할 수 있는 피복관 재료의 개발이 이루어지고 있다.

핵연료피복관 재료는 제조공정에 따라 미세구조는 물론 석출물 크기와 분포가 변화하여 내부식성과 기계적 성질에 크게 영향을 미치기 때문에 우수한 성능의 핵연료피복관 재료의 개발은 합금성분의 변화뿐만 아니라, 주어진 합금조성에서 피복관 제조공정의 최적화가 필요하다. 제조공정에 따른 석출물의 분포와 크기가 피복관의 내부식성에 미치는 영향에 관한 연구는^{1~5)} 비교적 활발하게 진행되어 왔으나, 제조공정 중에서 중요한 과정으로 알려진 β 상에서 α 상으로의 상변태에 대해서는 제한적인 연구만이 이루어졌다.^{2, 6, 7)}

Zr-Cr 합금의 상변태를 연구한 Keys⁸⁾는 0.5~1.8at.%의 Cr이 첨가된 Zr 합금에서는 수냉만으로도 석출물의 형성을 충분히 억제할 수 있다고 보고하였으며, Srivastava⁹⁾도 급냉한 Zr-2.5Nb에서 석출물을 관찰할 수 없다고 보고하였다. 그러나, Yang¹⁰⁾은 β 급냉한 Zircaloy-4 합금에서 Zr-Fe-Cr 석출물이 관찰되어 non-martensitic 변태라고 보고하는 등 냉각속도와 첨가된 합금원소가 Zr 합금의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태 기구에 미치는 영향에 대해서는 아직까지도 명확하게 규명되지 않고 있다.

한편 일반적으로 낮은 함량의 합금원소와 빠른 냉각속도에서 Zr 합금은 무확산 변태를 일으켜 martensite 구조를 형성한다. Williams¹¹⁾에 따르면 Nb를 첨가한 Zr 합금에서는 1000°C/sec. 이상의 냉각속도에서 Nb의 함량이 0.6wt.% 이상인 경우에는 twinned martensite 구조가 형성되며, 그렇지 않은 경우에는 twin은 관찰되지 않고 상당량의 전위가 관찰되는 slipped martensite 구조를 형성한다고 보고하였다. 그러나, Zr 합금의 상변태에 관한 연구가 다수 보고되었음에도 대부분이^{8~10)} 개별적인 martensite plate

와 twin의 결정학적 배향에 관한 연구였으며, 다양한 합금 원소가 Zr 합금의 martensite 구조에 미치는 영향에 관한 연구는 없었다.

따라서, 본 연구에서는 새로운 핵연료피복관 재료로 연구가 진행되고 있는 Zr-0.8Sn-xFe, Zr-0.8Sn-xV 합금을 β 상 영역으로부터 공냉과 수냉시킨 다음에 미세조직의 변화를 관찰함으로써 Zr-0.8Sn 합금의 변태구조와 상변태 특성에 미치는 Fe와 V의 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Fe와 V의 첨가가 Zr-0.8Sn 합금의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 3종류의 Zr-0.8Sn-Fe계 합금과 3종류의 Zr-0.8Sn-V계 합금을 제조하였으며 합금조성은 표 1과 같다. 3원계 Zr 합금은 진공 arc로에서 용해하여 300g의 button 형태로 모합금을 제조하였으며, 합금조성을 균일하게 만들기 위하여 5번의 재용해를 수행하였다. 용해한 합금의 합금성분의 균일한 분포를 위하여 button 형태의 Zr 합금을 1050°C에서 20분간 유지한 후에 β -급냉 및 700°C에서 30분간 소둔처리를 수행하였으며, 실험에 필요한 판상의 시편 제조를 위하여 700°C에서의 열간압연과 2번의 냉간압연 및 열처리를 하였다. 700°C에서의 열간압연을 통하여 60%의 두께를 감소시켰으며, 두 차례 상온에서의 냉간압연을 통하여 각각 50%의 두께를 감소시켰다. 열간압연과 냉간압연 후에는 잔류응력을 제거하기 위하여 각각 700°C와 610°C에서 2시간동안 소둔처리를 수행하였다. 이러한 과정을 거쳐 5mm×10mm×50mm 크기의 시편을 제작하였다. β 영역의 열처리 과정에서 산소 등의 유입을 방지함으로써 시편의 산화를 억제하기 위하여 자체 제작한 수직진공 관상로를 이용하여 990°C에서 2시간 동안 열처리한 후에 냉각속도에 따라 합금원소의 첨가가 Zr-0.8Sn 합금의 상변태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각 공냉 및 수냉시켰다. 냉각속도를 측정하기 위하여 열전대를 시편에 접촉시킨 상태로 상온까지 공냉 및 수냉시킨 다음, X-Y recorder를 이용하여 온도와 시간의 변화를 측정하였으며, 열처리 온도에서 약 100°C까지의 직선구간에서 측정된 냉각속도는 공냉과 수냉에서 각각 6.8°C/s, 1400°C/s이었다.

Fe와 V를 첨가시킨 Zr-0.8Sn 합금을 β 영역인 990°C로

부터 공냉시킨 후, 합금원소에 따른 미세구조 변화를 조사하기 위하여 시편을 불산+질산+중류수로 구성된 용액으로 etching한 다음에 광학현미경으로 관찰하였다. 수냉조직에서의 변태구조와 미세 석출물 형성유무를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하였으며, jet polishing으로 시편을 준비하였다. Jet polishing을 위해 methanol에 15% perchloric acid를 첨가한 용액을 사용하였으며 온도는 -40°C를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

990°C에서 2시간 동안 유지시킨 후에 공냉시킨 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-0.1Fe 그리고 Zr-0.8Sn-0.1V 합금을 광학현미경으로 관찰한 미세구조를 그림 1에 나타내었다. 세 종류의 합금에서 모두 약 1~3 μ m의 폭을 갖는 α -lath들이 서로 교차하는 basketweave 구조를 나타내고 있으며, 약 60°의 사이각을 갖는 α -lath들이 삼각형 형태를 보이고 있다. 이러한 형태는 Srivastava⁹⁾의 보고에서처럼 bcc구조의 β 상으로부터 hcp구조인 α 상으로의 변태과정에서 <1120> 방향의 invariant를 공유하려는 경향 때문이다. 한편 그림 1에서처럼 Zr-0.8Sn에 0.1at.%의 Fe와 V를 첨가하여도 α -lath의 폭과 길이의 변화가 거의 없는 것으로 보아 미량의 합금원소 첨가는 α -lath의 미세화에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다.

하지만, Zr-0.8Sn 합금에 Fe와 V를 0.4at.% 첨가한 삼원계 합금을 990°C에서 2시간 동안 유지하고 공냉시킨 후에 광학현미경으로 관찰한 미세구조를 나타낸 그림 2를 살펴보면, 합금원소의 첨가량이 증가하면서 미세구조에 미치는 영향이 달라짐을 알 수 있다. 즉, 대략 1~3 μ m의 폭을 갖는 α -lath들로 구성된 Zr-0.8Sn 합금에 0.4at.%의 Fe를 첨가한 경우에는 α -lath 폭이 5 μ m 이상으로 증가하였으나, 0.4at.%의 V를 첨가한 합금에서는 α -lath 폭이 크게 미세해졌음을 알 수 있다. Woo¹²⁾ 등은 Zircaloy-4 합금에 산소를 첨가함에 따라 lath의 폭이 증가한다고 보고하였다. 이는 산소의 첨가로 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도가 증가하여 보다 높은 온도에서 α 상 형성이 시작되고, 따라서 상변태에 동반되는 합금원소들의 확산속도가 증가함으로써 핵생성 속도에 비하여 α -lath들의 성장속도가 증가하기 때문이다. 그림 2에서 관찰할 수 있는 α -lath 폭과 길이의 변화도 앞의 설명에서와 마찬가지로 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, Fe를 첨가한 경우에는 Zr-0.8Sn 합금의 이러한 변태온도를 약간 증가시키는 반면에, V의 경우에는 첨가량에 따라 변태온도가 크게 낮아지기 때문에 첨가량이 증가할수록 미세한 α -lath들이 관찰되는 것으로 생각된다. 결과적으로 Zr-Fe와 Zr-V의 이원계 합금의 경우에는 합금원소로서의 Fe나 V 등은 모두 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도를 감소시키지만¹³⁾, Zr-0.8Sn 합금에 Fe를 첨가하는 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도가 증가하여 조대한 α -lath가 형성된다. 하지만, V의 첨가는 2원계 Zr 합금에서의 효과와 비슷하게, Zr-0.8Sn 합금의 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도를 크게 낮추어 α -lath의 미세화를 가져온

Table 1. Nominal chemical composition of Zr-based alloys.

alloys	composition(atomic%)			
	Sn	Fe	V	Zr
SF-1	0.8	0.1	-	bal.
SF-2	0.8	0.2	-	bal.
SF-3	0.8	0.4	-	bal.
SV-1	0.8	-	0.1	bal.
SV-2	0.8	-	0.2	bal.
SV-3	0.8	-	0.4	bal.

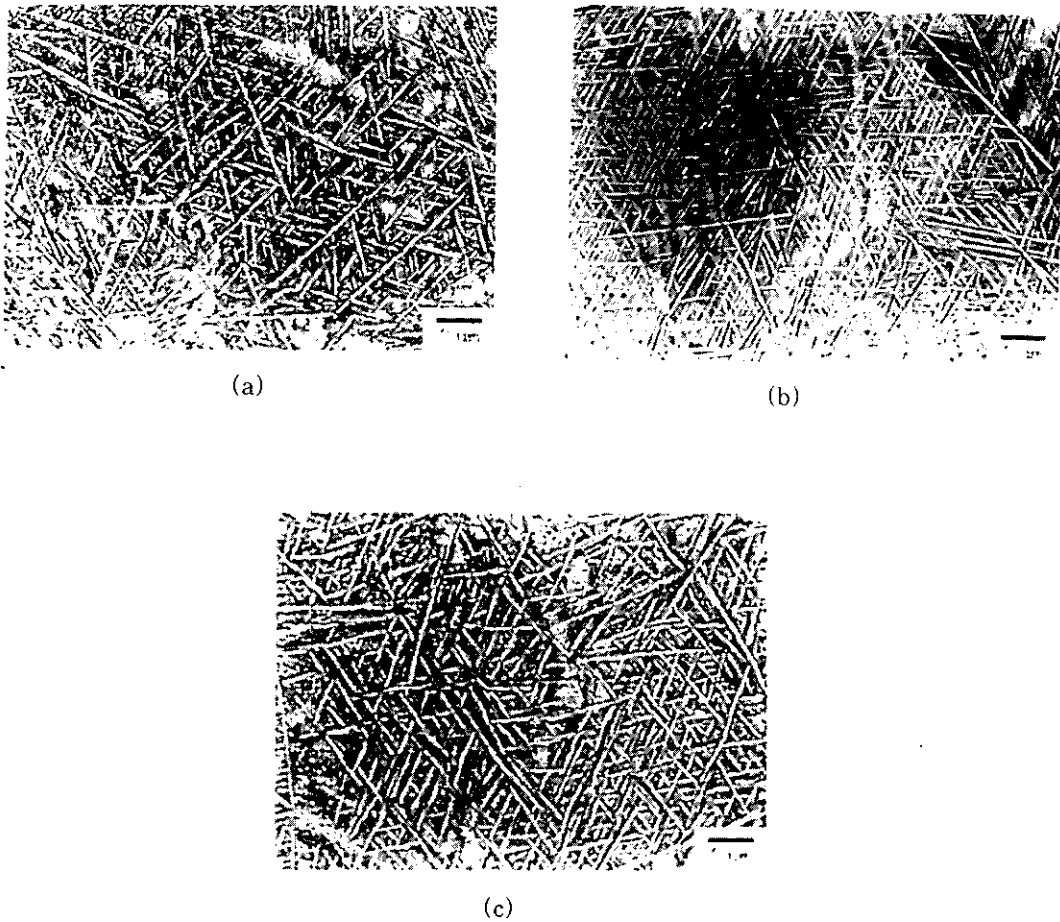


Fig. 1. Optical micrographs of air-cooled (a) Zr-0.8Sn, (b) Zr-0.8Sn-0.1Fe and (c) Zr-0.8Sn-0.1V alloys after heat treatment at 990°C for 2hrs.

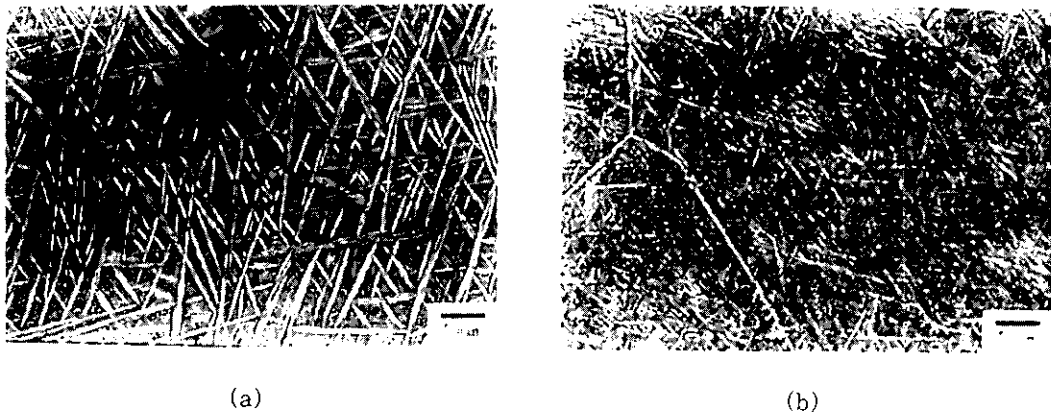


Fig. 2. Optical micrographs of air-cooled (a) Zr-0.8Sn-0.4Fe and (b) Zr-0.8Sn-0.4V alloys after heat treatment at 990°C for 2hrs.

것으로 생각된다.

냉각속도가 증가하는 경우에 합금원소의 첨가가 Zr-0.8Sn 합금의 상변태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 990°C에서 2시간 동안 유지시킨 후에 수냉시킨 Zr-0.8Sn 합금과 Zr-0.8Sn-0.2Fe, Zr-0.8Sn-0.2V 합금을 TEM으로 관찰한 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 1~3 μ m의 폭을 가진 α -lath들로 구성된 공냉조직과는 달리 α -lath들의 폭

이 약 0.2 μ m 이하로 매우 미세해졌다. 이는 냉각속도의 증가에 따라 확산시간이 짧아졌기 때문으로 생각된다.

한편, 2원계 및 3원계 합금의 수냉구조에서는 α -lath 내부의 계면에 존재하는 다량의 전위들에 기인한 명암의 차이를 관찰할 수 있는 반면에, 합금원소의 확산과 관련된 석출물은 전혀 관찰할 수 없었다. Yang와 Bangaru^{2,10)} 등의 보고에 의하면 수냉에 의해 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태한 Zrcooly-4의

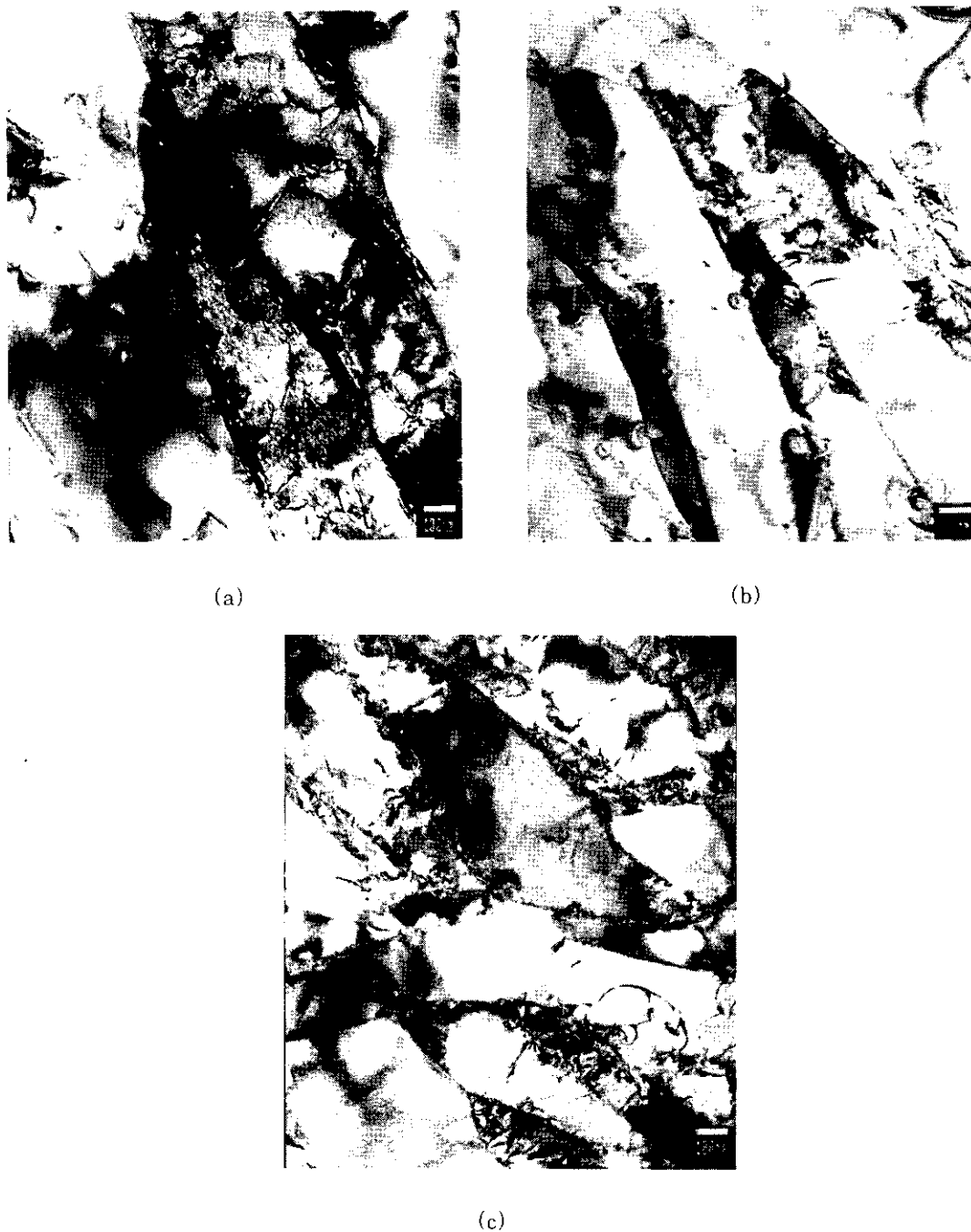


Fig. 3. TEM micrographs of water-quenched (a) Zr-0.8Sn, (b) Zr-0.8Sn-0.2Fe and (c) Zr-0.8Nb-0.2V alloys after heat treatment at 990°C for 2hrs.

미세구조에서 α -lath 사이에 존재하는 미세한 석출물을 발견함으로써 Zr 합금의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태는 short range의 확산이 관련된 non-martensitic 혹은 massive 변태로 보고하였으며, Northwood¹⁹⁾은 Nb이 첨가된 Zr 합금의 수냉조직에서는 α -lath 경계에서 잔류 β 상이 존재하며 Nb 함량이 증가할수록 잔류 β 상의 분율이 증가한다고 보고하였다. 그러나, Malin⁶⁾은 수냉한 Zr-Cr 합금은 확산에 필요한 시간이 매우 짧아 석출물의 형성이 없는 martensitic 변태라고 보고하였다. 본 연구에서 관찰한 Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-0.2Fe 그리고 Zr-0.8Sn-0.2V 합금의 수냉조직에

서는 전위가 집중된 α -lath의 경계는 관찰되었지만, 잔류 β 상이나 석출물 등은 전혀 관찰되지 않았으며, 따라서 Malin 등이 보고한 것처럼 확산에 필요한 시간이 매우 짧아서 martensitic 변태에 의한 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태가 발생하였기 때문에 Fe나 V의 첨가가 lath의 폭과 길이에 거의 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

합금원소 Fe와 V의 첨가량을 0.4at.%로 증가시킨 Zr-0.8Sn 합금을 990°C에서 2시간동안 유지시킨 후에 수냉한 미세구조를 그림 4에 나타내었다. Fe를 첨가한 합금은 그림 3에서처럼 α -lath 내부에 존재하는 다량의 전위들과 계

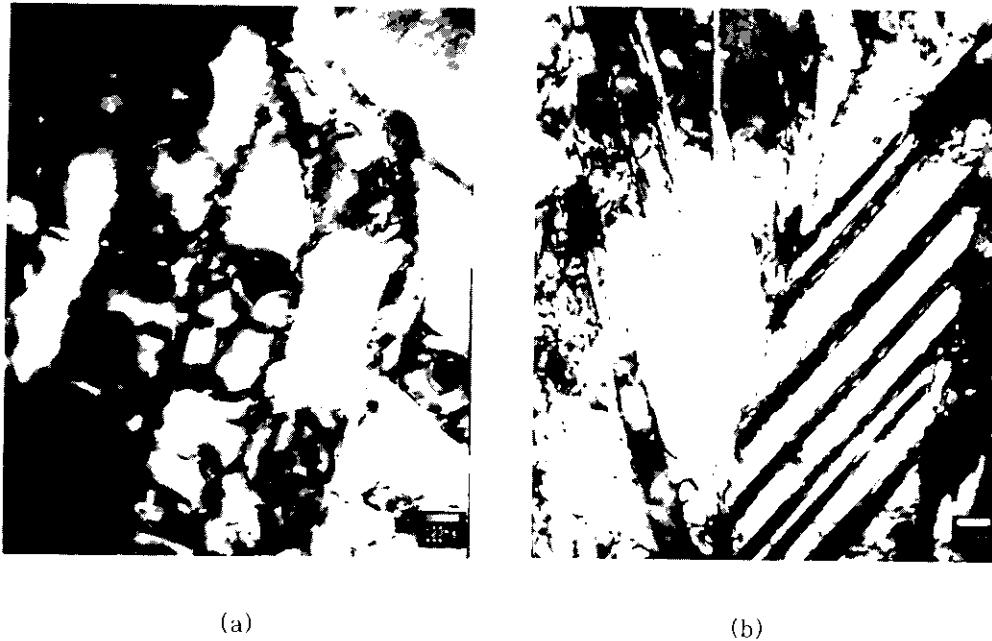


Fig. 4. TEM micrographs of water-quenched (a) Zr-0.8Sn-0.4Fe and (b) Zr-0.8Nb-0.4V alloys after heat treatment at 990°C for 2hrs.

면에 집중된 전위들을 관찰할 수 있다. 하지만 V을 0.4at.% 첨가한 시편에서는 Zr-Nb 합금에 관한 이전의 보고에서¹⁹⁾ 관찰할 수 있었던 twin들이 α -lath 내부에 형성됨을 알 수 있다.

Zr의 martensitic 변태는 invariant plane을 형성하기 위하여 c축으로의 1.2% 팽창과 c축과 수직방향으로의 1.2% 수축으로 이루어진 Burger's mechanism과 inhomogeneous shear로 이루어지며⁶⁾, inhomogeneous shear는 invariant plane strain의 수직성분을 유발시킴으로써 distortion을 형성한다. 이러한 distortion을 효과적으로 완화하기 위하여 미세구조는 lenticular 형태를 나타내며, twin이나 slip이 발생하여 이러한 distortion이 계면에 집중되는 것을 완화시킨다. 따라서, Zr 합금에서 martensitic 변태가 발생하면 lath 형태의 미세구조와 twinned martensite 혹은 slipped martensite 미세구조가 관찰된다. Krauss¹⁷⁾의 보고에 따르면, Fe계 합금에서 합금원소의 첨가는 austenite의 고용강화를 일으켜 martensite 형성에 필요한 구동력을 증가시키고 M_s 온도를 낮춤으로써 twinned martensite 미세구조를 형성하지만, austenite-loop를 형성하는 합금원소는 M_s 온도를 낮추더라도 twinned martensite 미세구조를 형성하지 못한다. Krishnan¹⁸⁾은 Zr 합금에서 합금원소의 종류와 합금원소의 첨가량에 따라서 M_s 온도가 변화하며, M_s 온도가 저하됨에 따라 slip보다는 twin의 발생이 용이해지기 때문에 twinned martensite 미세구조가 형성된다고 보고하고 있다. 따라서, 합금원소의 첨가량이 증가함에 따라 M_s 온도가 지속적으로 저하되는 경우에는 합금원소의 첨가량이 증가하면서 twin의 형성이 용이해져 twinned martensite 미세구조가 형성되기도 한다.

순수한 Zr에 Nb을 첨가하는 경우에는 첨가량이 작은 경

우에도 twin의 형성됨을 볼 수 있었지만¹⁹⁾, V의 경우에는 첨가량이 0.4at.%에 이르러서야 twinned martensite 미세구조를 관찰할 수 있었다. 이는 0.2at.%~0.4at.% 사이의 V을 첨가하면 twin을 활성화시킬 수 있는 온도까지 M_s 온도가 저하되기 때문에 slipped martensite 미세구조에서 twinned martensite 미세구조로의 전이가 발생하는 반면에, Fe는 동일한 함량을 첨가하더라도 M_s 온도의 감소효과가 V에 미치지 못하기 때문에 twinned martensite 미세구조를 형성시키지 못하는 것으로 생각된다. 따라서, α -lath 내부와 계면에서 다량의 전위가 관찰된 그림 3-(a)의 Zr-0.8Sn 합금과 그림 4-(a)의 Zr-0.8Sn-0.4Fe 합금의 경우에는 martensitic 변태에 의해 형성된 distortion을 slip에 의해 완화시킨 slipped martensite 미세구조의 특징을 나타내지만, 그림 4-(b)의 Zr-0.8Sn-0.4V 합금의 경우에는 distortion의 완화가 slip 뿐만 아니라 twin의 형성과 관련되었기 때문에 twinned martensite 미세구조의 특징을 나타내는 것으로 생각된다. 결론적으로 합금원소 Fe는 0.1at.%~0.4at.%의 첨가량 범위에서 Zr-0.8Sn 합금의 공냉 및 수냉에 따른 상변태에 거의 영향을 미치지 않지만, V은 동일한 첨가량 범위에서 공냉한 Zr-0.8Sn 합금의 경우에는 α -lath의 미세화를, 수냉한 Zr-0.8Sn 합금의 경우에는 slipped martensite 미세구조에서 twinned martensite 미세구조로의 전이를 가져왔다.

4. 결 론

Zr-0.8Sn 이원계 합금과 Fe 및 V을 첨가시킨 3원계 Zr 합금의 공냉과 수냉구조의 변화를 관찰한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1) 990°C에서 공냉한 경우, Zr-0.8Sn 합금에 Fe를 첨

가한 합금보다 V을 첨가한 합금에서 α -lath의 미세화가 더욱 컸으며, 이는 V의 첨가에 따라 Zr-0.8Sn 합금의 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 변태온도가 저하되었기 때문으로 생각된다.

2) 990°C에서 수냉한 경우에는 모든 합금에서 무확산변태가 발생하여 martensite 구조가 형성되었으며, Zr-0.8Sn, Zr-0.8Sn-0.1Fe, Zr-0.8Sn-0.2Fe, Zr-0.8Sn-0.4Fe, Zr-0.8Sn-0.1V 그리고 Zr-0.8Sn-0.2V 합금에서는 slipped martensite 미세구조를 형성하는 반면에 Zr-0.8Sn-0.4V 합금에서는 다량의 twin이 포함되는 twinned martensite 미세구조가 형성되었다. 이는 V 첨가에 따라 합금의 M_s 온도가 감소하여 twin 형성이 활성화되었기 때문으로 생각된다.

참고 문헌

1. T. Kubo, Y. Wakashima, H. Imahashi and M. Nagai : J. Nucl. Mater., **132**, 126 (1985).
2. W.J.S. Yang and R.B. Adamson : Zirconium in the Nuclear Industry : Eight Int. Symp., ASTM STP **1023**, 451 (1989).
3. K.U. Huang : J. Nucl. Mater., **136**, 16 (1985).
4. P. Chemelle, D.B. Knorr, J.B. Van der Sande and R.M. Pelloux : J. Nucl. Mater., **113**, 58 (1983).
5. K. Loif, R. Borrelly and P. Merle : J. Nucl. Mater., **210**, 84 (1994).
6. L.H. Keys, G. Johanson and A.S. Malin : J. Nucl. Mater., Vol. 59, **137** (1976).
7. D.O. Northwood and K. Dosen : Metallography, **13**, 249 (1980).
8. D. Srivastava, Madangopa K., S. Banerjee and S. Ranganathan : Acta Metall. Mater. Vol. 41, No. 12, **3445** (1993).
9. C.D. Williams and R.W. Gilbert : Metall. Trans. JIM., Vol. 9, **625** (1968).
10. V. Perovic and G.C. Weatherly : Acta Metall. Vol. 37, No. 3, **813** (1989).
11. S. Banerjee, G.K. Dey, D. Srivastava and S. Ranganathan : Metal. and Mat. Trans. A, Vol. 28A, **2201** (1997).
12. O.T. Woo and K. Tangri : J. Nucl. Mater., **79**, 82 (1979).
13. J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker and T.B. Massalski : Binary alloy phase diagrams, Vol. 2, ASM, **1129**, 2157 (1986).
14. N.V. Bangaru : J. Nucl. Mater., **131**, 280 (1985).
15. X. Meng and D.O. Northwood : Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth Int. Symp., ASTM STP **1023**, 478 (1991).
16. C.M. Wayman : Solid to Solid Transformation, **1120** (1982).
17. G. Krauss and A.R. Marder : Met. Trans., Vol. 2, **2343** (1971).
18. S. Banerjee and R. Krishan : Met. Trans. A, Vol. 4, **1811** (1973).
19. 오영민, 정홍식, 정용환, 김선진 : 한국재료학회지, 제9권, 제12호, **1222** (1999).