

Zr-Sn-Nb-Fe-Cu 신합금의 재결정 거동에 관한 연구
A Study on the Recrystallization Behavior of Zr-Sn-Nb-Fe-Cu
New Alloy

이명호, 최병권, 백종혁, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

열처리 온도 및 시간의 영향에 따른 Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.2Cu(K04) 신합금의 재결정 거동을 조사하기 위해서 K04 신합금과 순수 Zr과 Zircaloy-4, Zr-1Nb을 냉간 가공한 후 400°C~900°C에서 각각 30분~5000분 동안 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 K04 신합금의 경도, 미세조직 및 석출물 특성을 미소경도계, 광학 현미경 및 투과 전자 현미경을 이용하여 조사하였다. 냉간가공된 K04 신합금은 회복, 재결정, 결정립 성장의 전형적인 거동을 보였으며 400°C에서 500°C 범위에서 재결정이 일어났다. 재결정 이후 결정립 크기는 열처리 온도 및 시간에 비례하여 증가한 반면 경도변화는 상대적으로 미미하였으며 회복중 ZrCu₂ 석출물이 먼저 생성된 후 석출물이 성장하면서 Fe확산으로 인해 Zr₂(Fe, Cu)₃ 석출물이 형성됨을 관찰하였다.

Abstract

To study the effect of annealing temperature and time on the recrystallization behavior on the Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.2Cu(K04) alloy, the K04 alloy was cold-worked and annealed at 400°C to 900°C for 30 to 5000 minutes. The hardness, microstructure and precipitate of the K04 alloy with the annealing temperatures and time were investigated by using micro-hardness tester, optical microscope and transmission electron microscope, respectively. The new alloy(K04) showed the typical behavior of the recovery, recrystallization, and grain growth of cold-worked metal. The recrystallization occurred between 400°C and 500°C. With the increase of annealing time and temperature after recrystallization, the grain sizes increased but the hardness changed a little. It was observed that Zr₂(Fe,Cu)₃ precipitates formed from the ZrCu₂ precipitates by Fe diffusion with the increase of the ZrCu₂ precipitates.

1. 서 론

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 Zircaloy-4합금보다 내식성 및 기계적 특성이 우수한 핵연료 피복관용 신합금 개발이 진행되고 있다. 신합금 개발시 신합금의 재결정 온도 및 재결정에 따른 조직 변화를 체계적으로 조사하는데 있어 열처리 공정이 매우 중요함⁴³⁾으로 본 연구에서는 KAERI에서 연구중인 Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.2Cu(K04) 신합금의 재결정 거동 및 미세조직에 영향을 미치는 열처리 온도 및 시간의 영향을 순수 Zr, Zircaloy-4 및 프랑스에서 개발하여 시험중인 Zr-1Nb(M5형) 신합금⁴⁾과 함께 조사하여 K04 신합금의 제조공정 설정에 필요한 재결정 온도 조건 및 열처리 공정수립에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편제작

본 연구를 위하여 K04 신합금과 M5형 신합금 시편을 설계하여 판재시편으로 제작하였는데, 본 연구에서 사용한 여러 가지 Zr합금의 조성은 표1에 나타냈다. 우선 이들 합금은 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 4회 반복 용해하여 약 12mm 두께의 주괴를 제조하였다. 제조된 K04 신합금의 평균화학 조성은 설계된 바와 같이 Zr를 기저로 하여 0.8%Sn, 0.4%Nb, 0.4%Fe, 0.2%Cu이었고 M5형 신합금은 Zr를 기저로 하여 1%Nb이었다. 또 제조된 주괴의 합금조성을 균일하게 하기 위하여 β 상 영역인 1040°C에서 K04 신합금은 40분간, M5형 신합금은 20분간 열처리한 후 수냉하였다. 그리고 균질화 처리된 주괴를 600°C에서 K04 신합금은 60분간, M5형 신합금은 580°C에서 60분간 유지한 후 압하율 71%로 열간 압연을 실시하였다. 열간 압연 후 냉간 압연 시에 시편이 깨지는 것을 방지하고 시편의 응력을 제거하기 위하여 K04 신합금은 610°C에서 3시간동안, M5형 신합금은 590°C에서 11시간 동안 진공 열처리한 후 다음과 같이 냉간 압연하여 시편을 판재로 만들었다. 우선 압하율 50%로 1차 냉간 압연한 후 시편의 응력 제거를 위해 K04 신합금은 580°C에서 2.5시간동안 M5형 신합금은 590°C에서 4시간동안 열처리한 다음 압하율 50%로 2차 냉간 압연을 실시하고 K04 신합금은 580°C에서 2.5시간동안 M5형 신합금은 590°C에서 4시간 동안 재열처리한 후 압하율 70%로 3차 냉간 압연하여 시편의 최종두께가 균일하게 약 1.5mm가 되도록 하였다. 그리고 순수 Zr과

Zircaloy-4는 상용품을 각각 55% 및 60%로 냉간압연하여 두께가 각각 약 0.7mm와 1mm가 되도록 하고 최종 냉간 압연된 각 시편을 10mm×15mm의 크기로 절단하여 열처리 시편으로 사용하였다.

2-2 열처리 및 미세조직 관찰

최종 냉간 압연후 절단한 각 시편을 석영관에 넣어 고진공으로 밀봉하여 400, 500, 600, 700, 800, 900°C의 온도에서 각각 30, 60, 180, 600, 1200, 5000분간 열처리하였다. 400, 500, 600, 700°C에서의 열처리는 3-zone 관상로에서 실시하고, 800, 900°C에서의 열처리는 고온로에서 실시한 후 공냉하였다. 열처리된 시편은 압연방향에 수직인 면을 관찰할 수 있도록 mounting한 다음, 220번과 1200번 SiC연마지로 연마한 후 HF 10% + HNO₃ 45% + H₂O 45% 용액으로 etching하여 200배 광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하고 HMV-2경도기를 이용하여 동 시편에 대한 미세경도를 측정하였다. 경도 측정은 하중100g, 유지시간 10초로 하였으며 경도값의 오차를 줄이고자 압흔축이 보다 많은 결정립을 포함할 수 있도록 좌우로 넓게 퍼진 Knoop 압흔축을 사용하였다. 기계적 이방성을 갖는 재료에서 Knoop경도를 측정할 때 경도값이 시편방위에 크게 영향을 받기 때문에 동일한 시편 방위를 갖도록 시편을 배열하여 압연방향에 수직인 면에 대하여 경도를 측정하였다. TEM시편은 두께 60~80μm, 지름 3mm의 원형판 시편을 제작한 후 Twin Jet Polisher를 사용하여 화학연마하였다. 화학연마시 C₂H₅OH 900ml + HClO₄ 100ml 용액을 사용하고, 약 -40°C~-50°C의 온도에서 12~17V의 전압으로 약 0.01mA의 전류를 통전하였다. 이와 같이 제작된 시편의 미세조직은 JOEL사의 200kV 전압의 TEM으로 관찰하였고 TEM에 부착된 EDS 장비를 사용하여 석출물의 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리 온도에 따른 경도 변화

그림 1은 순수 Zr, Zircaloy-4합금과 M5형 및 K04 신합금을 400, 500, 600, 700, 800, 900°C에서 각각 60분 동안 열처리하였을 때의 Knoop 경도(H_k) 분포를 나타낸 것이고 그림 2는 같은 온도에서 각각 30, 60, 180, 600, 1200, 5000분 동안 열처리하였을 때의 각 합금의 Knoop 경도(H_k) 분포를 나타낸 것이다. 상온에서 약 400 ~ 500°C 까지는 가공상태의 경도값이 거의 유지되는 회복 단계, 약 500°C~ 600°C 사이에서는 경도값이 급격히 감소하는 재결정 단계, 600°C 이상에서는 경도값이 비교적 일정하게 유지되는 결정립 성장단계를 나타내고 있다. 따라서 본 연구에 이용된 Zr 합금은 회복, 재결정, 결정립 성장의 3단계를 거치는 일반적인 합금의 재결정 거동을 따르고 있음을 알 수 있다. 다른 합금의 경우 회복중 현저한 경도증가 현상이

관찰되지 않으나, K04 신탄금의 경우 회복과정에서 경도가 상당폭 증가하는 특이한 현상이 관찰되었다. 따라서 열처리에 따른 경도변화를 좀더 자세히 관찰하고자 그림 2에서 보는 바와 같이 열처리 시간변화에 따른 경도변화를 관찰하였다. 그림 2-(c)에서와 같이 K04 신탄금의 경우에는 400°C에서 열처리시 경도가 감소하는 대신 급격히 증가하는 경향을 보이는 데, 이는 그림 1에서 보인 결과와 일치하는 것이다. K04 신탄금의 경우 초기에 경도가 증가하는 현상은 열처리 과정에서 발생하는 합금원소의 시효현상과 관련이 있을 것으로 사료된다. K04 신탄금의 경우 Fe와 Cu 원소가 약 0.4wt%, 0.2wt% 함유되어 있다. Fe와 Cu 원소는 Zr속에서 확산속도가 매우 빠르다⁵⁾. 따라서 열처리 과정에서 이들 원소는 급속히 확산하여 Fe와 Cu 원소가 함유된 석출물이 생성될 수 있다. 이런 석출현상은 냉간 가공된 조직이 재결정립으로 변하는 현상보다 먼저 발생하기 때문에 초기 경도가 급격히 증가하는 것으로 사료된다. K04 신탄금의 경우에만 이런 현상이 일어나는 것은 이 합금에서 Fe와 Cu 원소가 많이 함유된 것과 관련이 있으며 Zircaloy-4의 경우 Fe 원소가 일부 함유되어 있어서 그림 2-(b)에서 보는 바와 같이 400°C에서 열처리시 초기에 경도가 약간 증가하는 것으로 사료된다.

일반적으로 변태속도는 절대온도 역수와 활성화 엔탈피의 지수함수에 관련됨으로 활성화 에너지의 지수함수로 나타낼 수 있다. 변태속도 측정에 필요한 원자이동 활성화 에너지는 주어진 온도에서 일정분률의 변태에 걸리는 시간의 자연 대수값($\ln t_p$)과 재결정온도의 역수($1/T$)에 대한 직선기울기로부터 구할 수 있다. 본 실험에서는 각 온도에서 50% 변태시 걸리는 시간을 그림 1로부터 구한 다음 ($\ln t_p=0.5$)와 ($1/T$)관계를 plot하여 생긴 직선기울기로부터 재결정에 필요한 원자이동 활성화 에너지를 표 2와 같이 구했다. 표 2에서 보는 바와 같이 K04 신탄금의 원자 이동활성화 에너지도 Zircaloy-4나 M5형 신탄금보다 낮음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 높을수록 그리고 열처리 시간이 길수록 재결정 및 결정립 성장이 빠르게 진행되어 경도값이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 600°C 이상에서는 결정립 성장시 Zr 합금의 경도 감소는 현저하지 않다. 이는 석출물 생성으로 인한 결정립계 이동의 억제 효과가 결정립 성장에 따른 결정립계 면적의 감소로 인한 경도감소효과를 많이 상쇄시키기 때문인 것으로 보인다.

3-2 재결정에 따른 결정립 크기의 변화

그림 3은 본 연구에서 수행한 4종의 합금에 대해서 600, 700, 800, 900°C에서 각각 60, 600, 1200 및 5000분 열처리시 결정립 크기의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 높을수록 그리고 열처리 시간이 길수록 결정립이 크게 성장함을 볼 수 있다. 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 미세조직 변화는 그림 1과 2의 경도 변화와 매우 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 순수 Zr의 경우 결정립 성장을 억제하는 합금원소가 첨가되지 않았을 뿐만 아니라 표 2에서 보는 바와 같이 원자이동 활성화 에너지가 매우 낮아서 400°C에서 180분 열처리할 경우 재결정이 시작되어 500°C에서 180분 열처리

시 재결정이 거의 완료됨을 알 수 있다. 결정립 성장도 매우 빨라서 700°C에서 30분 정도 열처리시 결정립 평균직경이 약 10 μ m 까지 성장하고 1200분 이상 열처리할 경우 성장이 가속된다. 특히, 900°C에서 1200분 열처리시 결정립 성장이 급가속되어 결정립 평균직경은 약 90 μ m에 이른다. Zircaloy-4합금의 경우 500°C에서 600분 열처리시 재결정이 진행되어 600°C에서 60분정도 열처리하면 재결정이 완료된다. 800°C 이상에서 결정립 성장이 빠르다. 특히 800°C에서 180분이상 열처리시 제 2차 재결정이 발생하여 100 μ m 이상 성장한 과대 결정립도 관찰된다. 그러나, 900°C에서 열처리시 과대 결정립은 관찰되지 않는 대신 60분 열처리했을 때 결정립의 평균 직경은 약 9 μ m정도이나 열처리시간이 더 길어짐에 따라 점점 커져 5000분간 열처리했을 때 24 μ m정도까지 성장한다. 결정립 성장이 이처럼 열처리 온도와 시간에 크게 의존하는 것은 온도가 상승하면 열진동 에너지가 상승하여 작은 결정립계에서 큰 결정립으로 순수 원자 확산이 가속되기 때문이다. K04 신합금의 경우 400°C에서 1200분 이상 열처리시 그리고 500°C에서 60분 이상 열처리시 재결정이 진행되어 600°C에서 60분정도 열처리시 재결정이 완료됨을 알 수 있다. 700°C에서 5000분 열처리까지는 결정립 평균직경이 10 μ m 이내로 결정립 성장이 비교적 느리나 800°C에서 600분 이상 열처리시와 900°C에서 60분 이상 열처리시 결정립은 평균직경이 10 μ m 이상으로 비교적 빨리 성장하고 900°C에서 5000분 열처리시 결정립 평균직경은 약 30 μ m 까지 성장한다. M5형 신합금의 경우 400°C에서는 가공조직이 거의 그대로 유지되지만 500°C에서 180분 열처리시 재결정이 시작되어 600°C에서 60분 열처리시 거의 완료된다. 또한 800°C에서 5000분간 열처리해도 결정립 평균직경은 약 10 μ m 정도이나 900°C에서 1200분 이상 열처리시 결정립 평균 직경은 약 12 μ m에서 급격히 증가하고 5000분 열처리시 22 μ m 이상으로 성장한다. 그림 4는 600°C 및 400°C에서 1시간 열처리한 K04 및 M5형 신합금의 조직을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과이다. 400°C에서 열처리의 경우 K04 및 M5형 신합금 모두 많은 전위가 관찰되나 K04 합금의 경우 전위 밀도가 낮은 아결정립이 M5형 합금보다 발달해 있고 석출물(P)이 형성되었음을 볼 수 있다. 따라서 회복 진행중 석출물이 생성되고 있음을 알 수 있다. 600°C에서 열처리할 경우 그림 4-(b)(d)에서 보듯이 K04 및 M5형 신합금 모두 전위가 거의 사라지고 비교적 큰 석출물이 관찰된다. 특히 K04 신합금의 경우 관찰된 석출물은 크기가 약 400nm정도나 되었다. 표 3은 석출물에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 그림 7-(b) 상의 큰 석출물(A) 평균조성은 $Zr_2(Fe, Cu)_3$ 로 추정되며 작은 석출물(B) 평균조성은 $ZrCu_2$ 로 추정된다. M5형 신합금에 대한 그림 4-(d) 상의 석출물(C) 평균조성은 β -Zr으로 추정된다. 따라서 K04 신합금의 경우 $ZrCu_2$ 석출물이 먼저 생성된 후 성장하면서 Fe가 추가된 $Zr_2(Fe, Cu)_3$ 석출물로 성장하는 것으로 추측된다.

3. 결 론

1. 확산속도가 빠른 Fe, Cu 원소가 순수 Zr에 많이 첨가될 경우 재결정에 앞서 경도가 증가하는 강화현상이 나타났는데 이는 Fe나 Cu가 함유된 석출물의 생성과 관련이 있는 것으로 관찰되었다.
2. K04 신탄금은 400°C에서 1200분 이상 열처리시 그리고 500°C에서 60분 이상 열처리시 재결정이 진행되어 600°C에서 60분 정도 열처리시 완료되었고 재결정 활성화 에너지는 138.6 KJ/mole 이었다.
3. 석출물의 특성을 분석한 결과 K04 신탄금은 $ZrCu_2$ 석출물이 먼저 생성된 후 성장중 Fe 확산에 의해 $Zr_2(Fe, Cu)_3$ 석출물이 성장하는 것으로 파악되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y.H.Jeong, KAERI Report, "Development of Cladding Materials for High Burn-up Fuel", KAERI/RR-1580/95 (1995)
2. Y.H.Jeong and C.H.Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 33(1995) 682
3. Y.H.Jeong and K.H.Kim, J. Corros Sci. Soc. of Korea, 25(1996) 160
4. J.P.Mardon et al., "Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance", Portland Oregon, March 2-6(1997), 405
5. A.D.King, G.M.Hood and R.A.Holt, J. of Nuclear Material 185(1991) 174-181

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

Alloys	Chemical composition(%)					
	Sn	Fe	Cr	Nb	Cu	Zr
Unalloyed Zr	-	-	-	-	-	Bal.
Zircaloy-4	1.5	0.2	0.1	-	-	
K04	0.8	0.4	-	0.4	0.2	
M5 type	-	-	-	1.0	-	

Table 2. Activation energy for recrystallization of Zr-based alloys

Alloys	Unalloyed Zr	Zircaloy-4	K04	M5 type
Activation Energy (KJ/Mole)	107.2	227.2	138.6	163.5

Table 3. Chemical composition of the identified precipitates (Unit : wt.%)

Precipitate	Zr	Nb	Fe	Cu
A	61.7	-	18.7	19.6
B	69.6	-	-	30.4
C	87.6	12.4	-	-

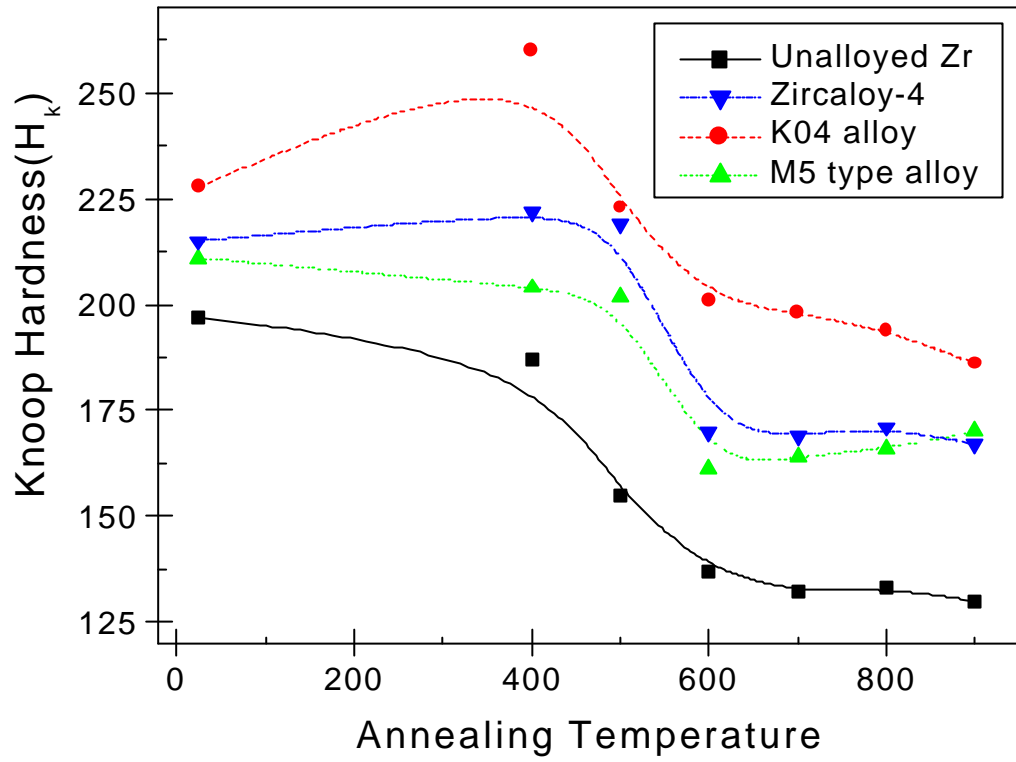


Fig. 1 Variation of Knoop hardness on Zr-based alloys annealed for one hour at 400, 500, 600, 700, 800 and 900°C

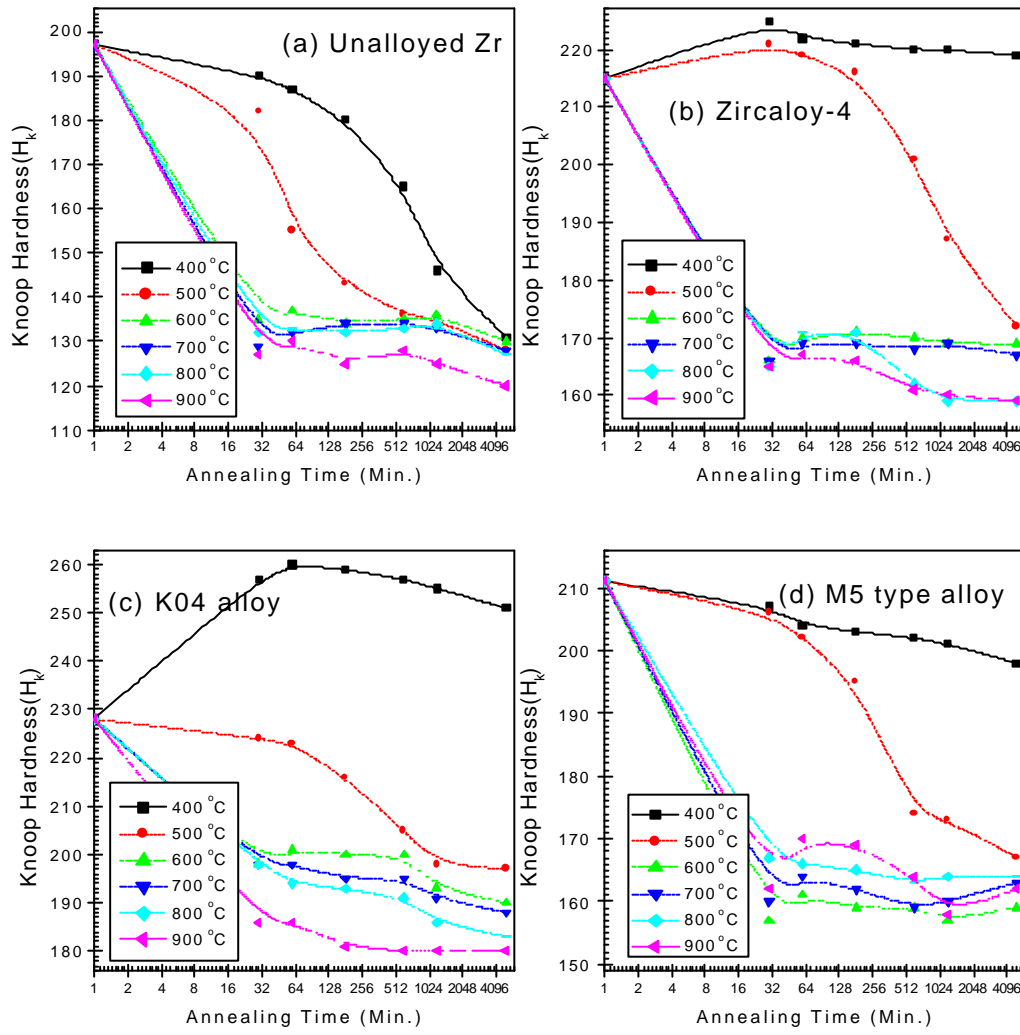


Fig. 2 Changes of Knoop hardness of Zr-based alloys with time and temperature

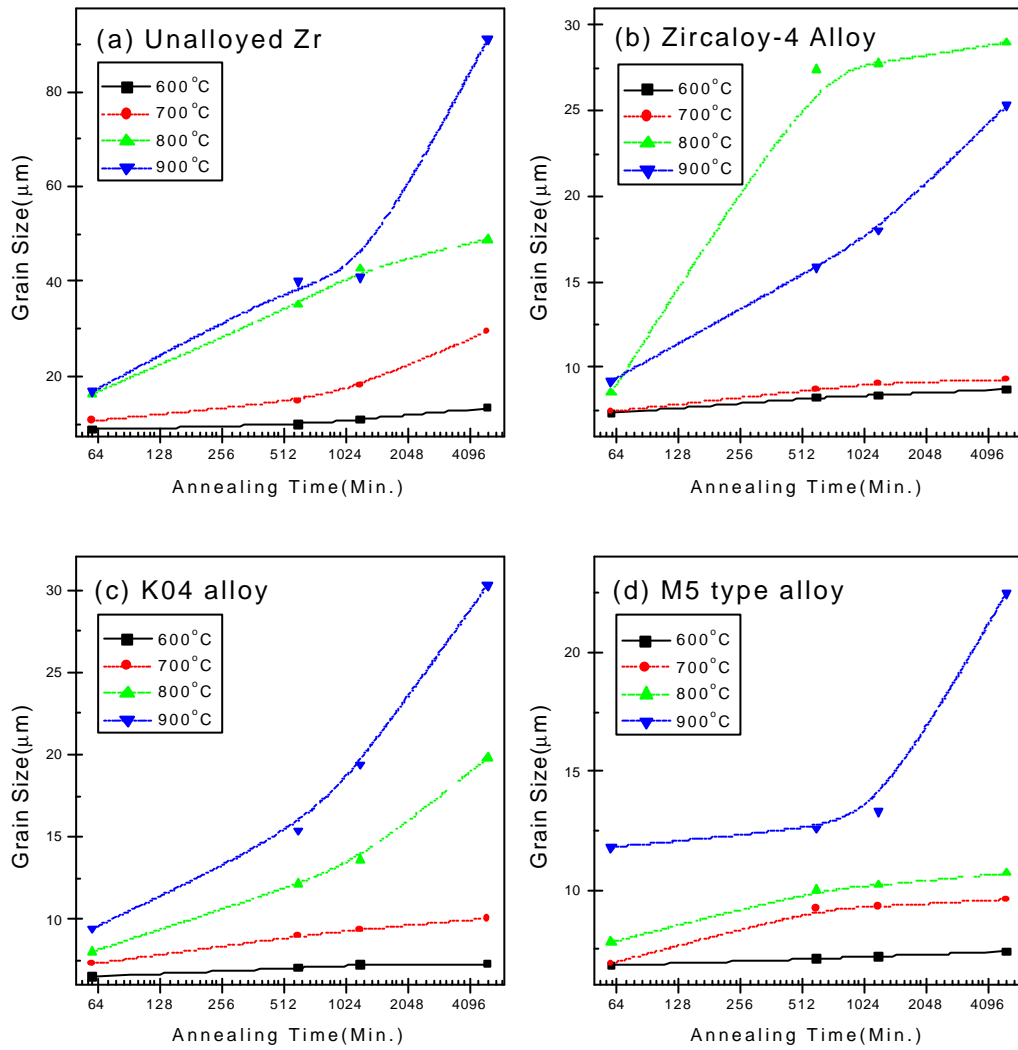
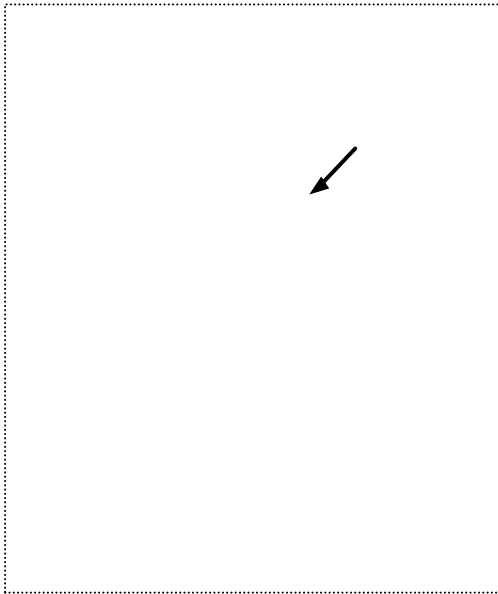
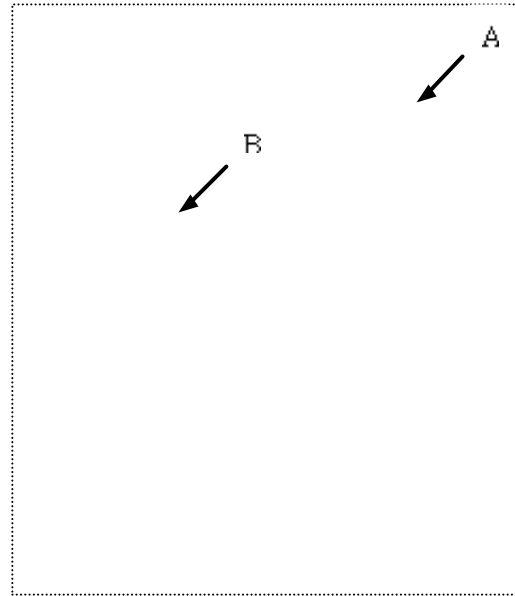


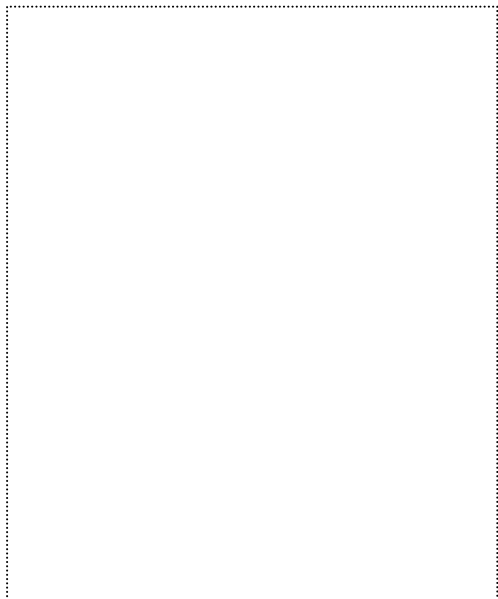
Fig. 3 Variation of grain sizes of Zr-based alloys with annealing time and temperature



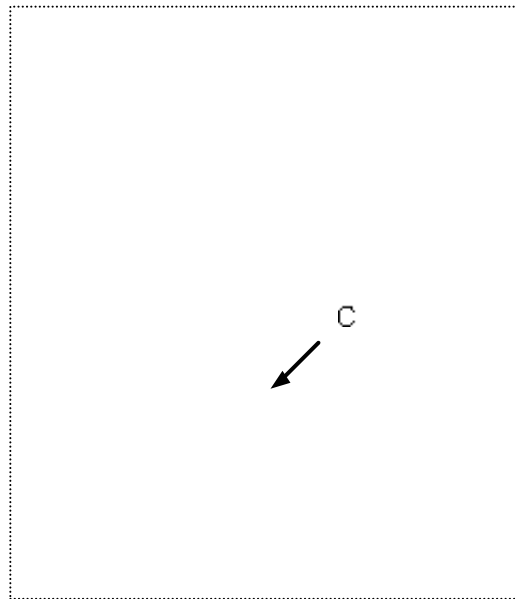
(a) K04 alloy at 400°C



(b) K04 alloy at 600°C



(c) M5 type alloy at 400°C



(d) M5 type alloy at 600°C

Fig. 4. TEM micrographs of K04 new alloy and M5 type alloy annealed at 400°C and 600°C for one hour