

## Fe첨가에 따른 지르코늄의 재결정 현상

김영석, 권상철, 주기남, 안상복, 김성수

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

### 요 약

Fe량을 0 - 0.4 wt.%까지 변화시켜 Zr-Fe 이원계 합금을 진공아크용해로 제조한 후 1050 °C에서 30분 균질화 처리 및 700 °C에서의 열간압연, 그리고 2회의 걸친 냉간압연 및 열처리를 통하여 판재로 제조되었다. 중간 열처리 시 열처리 온도 및 시간을 조절하여 최종 냉간가공에 앞서 각 시편의 결정립 크기 및 정도 값이 같도록 조절하였다. 최종 냉간가공 시 냉간가공량을 60%로 동일하게 조절하였고, 최종열처리 시 열처리 온도 및 시간을 300-750 °C, 5-3000분으로 각각 변화시켰다. 재결정 정도는 미세조직 관찰 및 정도 측정으로 평가되었으며, 석출물의 구조, 분포 및 형상 등도 TEM으로 분석되었다.

0.1 wt.% 정도까지의 Fe 첨가는 Fe를 첨가하지 않은 순수지르코늄에 비하여 지르코늄 입자의 빠른 성장을 야기해, 조대한 재결정 지르코늄 입자들이 나타났다. 그러나 Fe 첨가량이 0.1wt.%이상 첨가되면, Zr<sub>3</sub>Fe 석출물에 의한 입자성장 억제효과로 지르코늄 입자의 크기는 오히려 작아졌다. 결론적으로, Fe의 첨가는 지르코늄의 확산을 가속시켰다는 것을 보여준다. 한편, 750 °C에서 열처리 시 이차 재결정현상으로 지르코늄 입자가 비정상적으로 매우 커졌으며, 동시에 annealing twinning 현상이 관찰되었다. 이러한 annealing twinning 현상은, 입자성장속도가 임계치 이상으로 갑자기 커진, Zr<sub>3</sub>Fe 석출물이 거의 없는 합금에서만 나타났다. 이 결과를 토대로 annealing twinning 현상은 입자의 빠른 이동이 필요 조건이라는 결론을 도출하였다..

### 1. 서론

Zircaloy 합금은 노내에서 운전되면서 중성자 조사가 누적되면, 이차상 입자들이 중성자 조사로 비정질 화되면서 이차상입자를 구성하던 Fe이 지르코늄 기지상으로 확산되어 빠져나가고 이에 따라 Zircaloy의 부식저항성이 변화된다고 보고하고있다[1]. 아울러 CANDU 발전로에서도 Zr-2.5wt.%Nb 압력관의 조사성장을 검토한 결과, Fe량이 0.1 wt.%정도 첨가된 압력관이 이보다 적은 량의 Fe가 첨가된 압력관에 비하여 낮은 조사성장을 일으킨다고 주장하고 있다[2]. 그리고 부분 재결정화된 Zr-1Nb-1Sn-0.4Fe의 압력관과 Zr-2.5wt.% Nb 압력관을 노내에서 일정시간 조사시키면, Fe이 첨가된 Zr-1Nb-1Sn-0.4Fe의 압력관 만이 완전 재결정된 조직으로 변화된다[3]. 그러나 이처럼 Fe가 지르코늄 합금에서 재결정, 조사 성장 및 부식저항성 등에 영향을 미치는 결과가 보고는 되고 있지만, Fe의 역할이 무엇인지에 대한 이해는 전무한 실정이다.

Hood등 [4]는 Fe가 첨가되면 Fe와 지르코늄 vacancy 사이에 쌍을 형성하면서 지르코늄의 확산이 가속화된다는 가설을 제시한 바 있다. 따라서 이 가설이 옳다면, 확산에 의한 열적 활성화 과정인 재결정화 현상이 가속화 될 것이고, 동시에 재결정입자의 빠른 입성장이 예상된다. 이처럼 Fe에 의한 재결정의 가속화현상을 Zr-1Nb-1Sn-0.1X(Fe, V, Mo) 합금에

서 일부 보고된바 있으나[5], 체계적으로 Fe에 의한 재결정 가속화 거동을 체계적으로 평가하지는 못하였다. 한편 러시아가 보고한 바와 같이, 동일조건에서 노내에서 조사를 시켜도 Fe가 첨가된 Zr-1Nb-1Sn-0.4Fe의 압력관만이 재결정화가 일어나는 현상도 Fe에 의한 지르코늄합금의 가속화된 재결정 현상과 관련한 것으로 추정된다.

따라서 본연구의 목적은 Fe에 의한 지르코늄의 가속화된 재결정현상을 모델합금으로 Zr-Fe 이원계합금을 선정하여 Fe량을 0 - 0.4wt.%로 변화시킬 때, Fe에 첨가에 따른 재결정의 가속화현상을 조사하고 이에 대한 설명을 제시하는 것이다.

## 2. 실험방법

Fe에 따른 지르코늄의 재결정현상을 조사하기 위하여, Fe의 량을 0-0.4wt.%로 변화시킨 Zr-Fe 이원계합금들이 제조되었다. 표1은 이들 합금 잉곳의 조성을 보여준다. 350g의 잉곳을 진공아크용해로 제조한후, 1050 °C에서 30분 균질화처리를 한후 급냉하고 700 °C에서 열간압연을 하여 판재로 가공하였다. 냉간가공시 각 시편에서의 stored energy가 동일하게 하기 위하여, 냉간가공하기 전에 열처리 온도에 따른 미세조직을 검토하여  $\alpha$ -Zr의 입자가 거의 동일한 온도를 선택하여 열처리를 수행하였다. 표2는 최종냉간가공전에 열처리 온도를 각각 달리하여 열처리를 수행한후 측정된 각 합금에서의 입자의 크기를 보여준다.  $\alpha$ -Zr의 입자의 크기가 거의 동일하였다. 최종냉간가공시 냉간가공량은 60%로 조절하였고, 최종열처리는 300 - 750 °C에서 5 - 3000분까지 변화시키면서 수행되었다. 재결정정도는 편광현미경에 의한 미세조직 관찰과 MicroVickers 경도계에 의한 경도측정 및 X-선 회절로 평가되었다.

## 3. 실험결과 및 토의

그림 1 및 2는 Zr-Fe 이원계 합금에서 열처리 시간을 300분으로 일정하게 하였을 때, 열처리 온도에 따른 경도 및 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 300 °C에서 열처리시 경도는 15% 증가를 하다가 열처리 온도가 400 °C 이상에서는 재결정으로 인한 hardness의 감소가 나타나기 시작하였다. 450 °C에서는 그림2에 나타낸 바와 같이 국부적인 재결정으로 가공조직을 그대로 유지하고 있지만, 500 °C에서는 100% 재결정이 되었고 그이상의 온도에서는 재결정 입자의 성장이 일어났다. 특히, 재결정입자의 성장은 Fe를 전혀 첨가하지 않은 A시편에 비교하여 0.1wt.% Fe를 첨가한 B 시편에서 가장 빠르게 진행되었다. 그러나 0.1wt.% 보다 Fe가 많이 첨가된 C 시편은, 상대적으로 재결정입자의 낮은 성장으로 상대적으로 작은 재결정입자를 보인다. 이는 그림 3에 나타난 바와 같이 과다하게 첨가된 Fe가  $Zr_3Fe$ 의 석출물로 석출되어 입자성장을 방해하였기 때문이다.

열처리온도가 750 °C로 커지면, 입자성장속도가 매우 빨라져 그림 2에 나타낸 바와 같이 이차 재결정현상에 의하여 과도하게 커진 입자들이 나타났다. 이러한 이차재결정 현상은 0.1 wt.% 까지 Fe를 첨가한 합금에서만 나타났으며, 그이상의 Fe를 첨가한 합금에서는 이차재결정 현상은 나타나지 않았다. 이것은 석출물이 많아 그만큼 결정립계의 이동이 임계속도이하로 감소되었기 때문이다 (그림 4). 여기서 주목해야할 것은 Fe를 전혀 첨가하지 않은 A합금에서만 정상적인 입자성장 시에는 관찰되지 않았던 annealing twinning이 나타났다는 것이다. 이것은 annealing twinning현상이 일어나기 위해서는 그림 4에 나타낸 바와 같이 임계속도 이상의 결정립계의 이동이 필수조건이라는 것을 제시하고 있다.

#### 4. 결론

1. 0.1 wt.% 정도 까지의 Fe의 첨가는 재결정된 지르코늄의 입자를 빠르게 성장시켰으며, 그이상의 첨가는  $Zr_3Fe$  석출물의 과도한 석출로 오히려 입자성장 속도를 억제시켜, Fe에 의한 입자성장 가속화가 나타나지 않았다. Fe 첨가에 의한 입자성장속도의 가속화는 Fe 첨가로 인한 지르코늄의 빠른 확산 때문이며, 본 연구결과는 G. Hood가 제시한 가설을 뒷받침해준다.

2. 750 °C 에서는 이차재결정 현상으로 비정상적으로 매우 커진 지르코늄 입자가 나타났으며, 이러한 이차재결정 현상은 0.4wt.% Fe가 첨가되면 억제되었다. 이차재결정현상과 더불어 annealing twinning현상이 나타났으며, twinning현상을 일으키기 위해서는 입자성장 속도가 임계치 이상으로 커져 stacking fault가 발생되어야한다는 것을 보여준다.

#### 5. 참고문헌

- [1] B. C. Cheng, R. M. Kruger, and R. B. ASTM STP 1245, 1994, p. 400
- [2] R. G. Flerk, J. E. Elder, A. R. Causey, and R. AT. Holt, ASTM STP 1132, 1991, p. 168
- [3] V. N. Shishov A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, A. V. Kozlov, S. A. Averin, S. A. Kolbenkov, and A. E. Novoselov, ASTM 1295, 1996. p. 603
- [4] A. D. King, G. M. Hood, and R. A. Holt, J. Nucl. Mater., 185 (1991) p. 174
- [5] 김영석, 심환수, 정용환, 96춘계학술발표회논문집, 한국원자력학회(1996) p. 323

Table 1. Measured composition of the Zr-Fe alloys

Alloy Types	Element	Fe contents (wt.%)		Zr
		Cal.	Meas.	
A		0.0	0.03	bal.
B		0.10	0.11	"
C		0.4	0.38	bal.

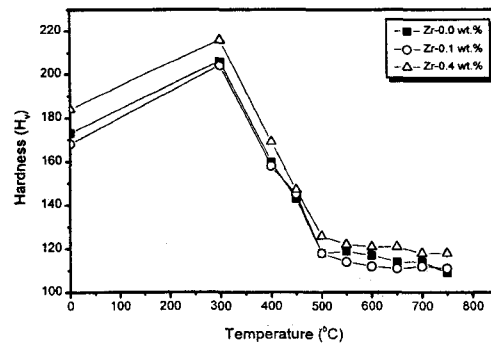


Fig. 1. Change of hardness of Zr-Fe alloys with annealing temperatures

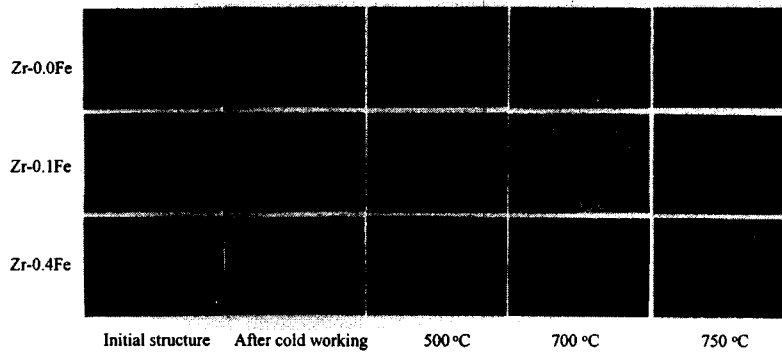


Fig. 2. Microstructural change of Zr-Fe alloys with annealing temperatures and Fe contents

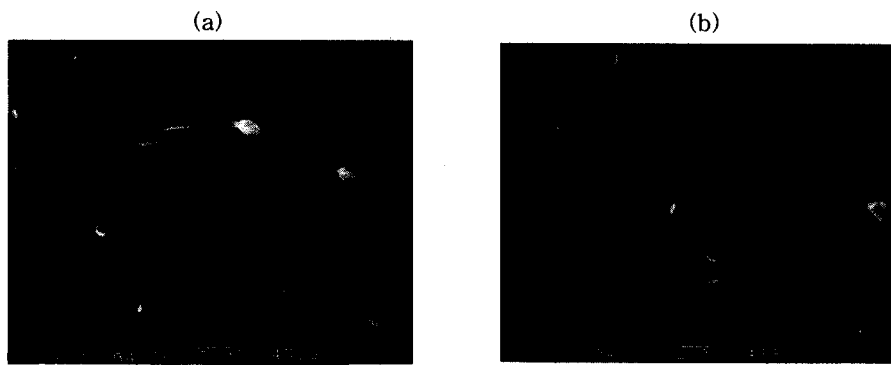


Fig. 3.  $Zr_3Fe$  precipitates observed in (a) Zr-0.1wt.% Fe and (b) Zr-0.4wt.% Fe after annealing at 650 °C for 300 min

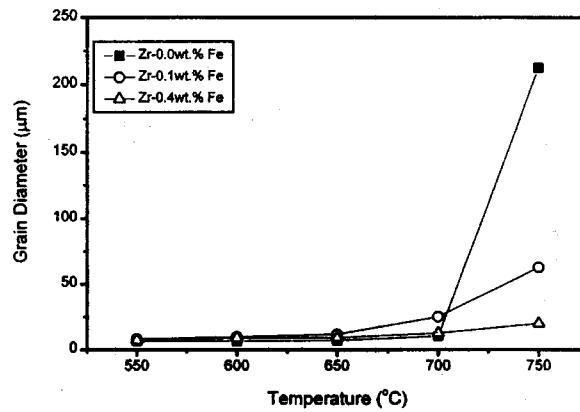


Fig. 4. Growth of zirconium grains with temperatures and Fe contents under isochronal annealing of 300 min.