

Zr합금의 재결정에 미치는 Sn, V, Sb의 영향

구재송, 김형섭
충남대학교
김선재, 정용환
한국원자력연구소

요 약

Zr합금의 재결정에 미치는 Sn, V, Sb의 영향을 조사하기 위해 2원계와 3원계로 구성된 12종의 Zr합금에 대하여 미세 조직 관찰 및 경도 측정을 실시하였다. 고진공 분위기의 여러 온도 조건에서 열처리된 시편의 미세조직을 편광광학현미경으로 관찰하였고 미소경도계로 경도값을 측정하였다. 미세조직 사진을 관찰한 결과 열처리 온도가 올라감에 따라 약 500 °C까지는 가공조직을 그대로 유지하다가 첨가원소에 따라 다소 차이는 있었지만 550 °C ~ 700 °C 사이에서 재결정이 완료되었다. 재결정이 일어난 후에는 첨가원소의 첨가량이 적은 합금의 경우 결정립이 급격히 성장하는 모습을 보였다. 온도에 따른 경도값의 측정으로 재결정 거동을 확실히 평가할 수 있었으며 경도값의 변화와 미세조직 변화는 일치하는 경향을 보였다. 이와 같이 첨가원소가 증가함에 따라 재결정이 늦어지고 결정립이 미세화 되는 것은 첨가원소의 대부분이 석출물로 형성되어 각 합금의 재결정과 결정립 성장을 억제하기 때문이라고 사료된다.

1. 서 론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로내의 핵연료 피복관재료로 사용되어 오고 있다. 특히 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4합금은 그 동안 핵연료 피복관재료로서 커다란 문제없이 수 십년동안 사용되어 왔다. 그러나 현재는 원자로 운전조건이 가혹해짐에 따라 장주기나 고연소도 운전에서는 Zircaloy-4의 사용이 어려워지고 있다.⁽¹⁾ 따라서 피복관이 가혹한 운전조건에 견디도록 상용 Zircaloy-4보다 내식성 및 기계적 특성이 우수한 신합금 개발에 대한 필요성이 매우 절실하게 되었다.

신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해, 여러단계의 가공 및 열처리 과정을 필히 거쳐야만 한다. 특히 신합금의 열처리 공정은 합금마다 재결정온도가 다르기 때문에 각각의 합금에 대하여 다르게 적용되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 신합금의 열처리 공정을 최적화하기 위한 일환으로 재결정 온도조건을 확립하기 위해 경도 측정, 미세조직 관찰, 결정립 측정 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위하여 Zr-xSn(x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0)계의 4종, Zr-0.8Sn-xV(X=0.1, 0.2, 0.4)계 3종, Zr-0.8Sn-xSb(X=0.1, 0.2, 0.4)계 3종, Pure Zirconium의 11종의 합금을 설계 제작 하였고 여기에 상용 Zircaloy-4를 포함한 총 12종의 합금을 준비하였다. 상용 Zircaloy-4를 제외한 나머지 합금들을 우선 모두 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 200g의 button형태로 용해하였다. 합금원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포되는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 진공유도용해로에서 button형태의 ingot을 제조한 후 그 합금조성을 균질화하기 위해 β 영역인 1050°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. β 헴칭된 시편을 700°C에서 20분간 유지한 후 압하율 60%로 열간 압연하였다. 열간압연후 진공로에서 2시간동안 균질화 처리한 다음 압하율 50%로 냉간압연 하였다. 냉간압연 후 610°C에서 2시간동안 유지하여 재결정 조직을 형성시킨 다음 단면감소율 60%로 다시 냉간압연 하였으며 최종두께는 약 1.0mm로 균일하게 하였다. 2차 냉간가공 후 각 시편을 10mm×15mm의 크기로 절단한 후 석영판에 넣어 고진공으로 밀봉한 후 RT, 300, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800°C 온도 조건에서 각각 1시간동안 3-zone의 판상 로에서 열처리 하였고 열처리한 직후 바로 수냉시켰다. 열처리한 모든 시편에 대해 편광광학현미경을 사용하여 압연 방향에 수직인 면을 200배의 배율로 관찰하였고, 같은 면에 대해 미소경도계를 사용하여 경도측정을 실시하였으며 경도값의 오차를 줄이고자 단면적이 넓은 Knoop indenter를 사용하였다. 경도값 곡선에서 곡선의 접선을 연장하여 만나는 점으로부터 재결정 온도를 구했고, 조직 사진을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 2차 냉간압연한 다음 각 합금에 대해 열처리를 실시한 후의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 500°C까지는 가공조직이 그대로 남아있는 것을 볼 수 있으며 S1(0.5wt%Sn)과 S2(0.8wt%Sn)는 550°C에서 S3(1.5wt%Sn)와 S4(2.0wt%Sn)합금에서는 600°C에서 재결정현상이 거의 완료됨을 관찰할 수 있다. 또한 Sn첨가량이 증가할수록 결정립이 조금씩 미세해지는 모양을 볼 수 있는데 이는 Sn 함량이 증가할수록 냉간가공 후의 축적에너지가 증가하여 재결정핵의 생성이 용이해지고, 석출물 입자의 수와 크기가 증가하여 재결정 입계의 이동이 어려워지기 때문으로 사료된다.⁽²⁾ 또한 온도가 증가할수록 결정립이 조대해지는 것을 관찰할 수가 있다.

그림 2는 Zr-xSn계, Zr-0.8Sn-xV계, Zr-0.8Sn-xSb계 합금들의 재결정 거동을 열처리 온도와 경도값으로 나타낸 것이다. Zr-xSn계 합금에서는 400°C까지는 가공상태 초기의 경도값을 그대로 유지하다가 400°C ~ 600°C 구간에서 경도값이 급격히 감소하고 600°C이상에서 거의 일정한 경도값을 유지하는 3단계의 경도변화를 보여준다. 일반적으로 금속을 가공하면 금속내에 많은 전위가 도입되어 경도가 증가하는데 이를 축적에너지라 하며 이는 회복과 재결정을 위한 구동력(driving force)으로 작용하게 된다.⁽³⁾ 따라서 초기 경도값이 높을수록, 즉 구동력이 클수록 회복과 재결정은 빨리 일어나게 된다. 회복 단계에서는 새로운 결정립이 생기는 것이 아니고 단지 전위의 소멸 현상이 일어나므로⁽⁴⁾ 그림 2에서 보는 바와 같

이 400℃ ~ 500℃ 구간에서 약간의 경도 감소현상이 발생한다. 이러한 조직은 온도를 증가하여 가열하게 되면 완전히 새로운 결정립으로 바뀌게 되는데 이때는 그림 2-(a)의 500℃ ~ 600℃ 구간에서 보는 바와 같이 급격한 경도 감소현상이 발생한다. 그림 2-(b)와 그림 2-(c)는 Zr-xV계 합금과 Zr-xSb계 합금의 재결정 거동을 보여주고 있는데, Zr-xSn계 합금보다 재결정이 일어나는 구역이 고온으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Zr에대한 Sn의 고용도는 높은 반면에 V과 Sb의 고용도는 매우 낮아서 첨가원소의 대부분이 석출물로 존재하게 되고, 이들 석출물이 재결정을 억제하기 때문이라 사료된다.

그림 2의 경도값 곡선에서 곡선의 접선을 연장하여 만나는 점으로부터 재결정온도를 측정하여 그림 3에 나타내었다. Zr-xSn계 합금에서는 Sn이 증가함에 따라 거의 점진적으로 재결정 온도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 V, Sb계 합금에서는 첨가원소가 0.1wt%의 미량 첨가에서도 재결정온도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 V, Sb가 재결정현상을 억제하는데 매우 효과적임을 증명해준다.

4. 결 론

1. Zr-Sn, Zr-Sn-V, Zr-Sn-Sb 합금순으로 가공상태의 초기경도값이 높게 나타났으며, 첨가 원소량이 증가함에 따라 경도값이 증가하였는데 이는 각 첨가원소들이 Zr내에서 전위의 이동을 억제하여 경도값을 증가시키는 것으로 사료된다.
2. 첨가원소량이 증가할수록 재결정후의 결정립의 크기가 감소하였고 결정립 성장도 억제되었는데 이는 첨가원소가 석출물로 생성되어 재결정과 결정립 성장을 억제하기 때문이라고 사료된다.
3. V, Sb가 첨가된 합금에서는 Zr-Sn계의 2원계 합금에 비해 재결정이 매우 높은 온도에서 일어났는데 이는 Zr에대한 V과 Sb의 고용도가 Zr-Sn계의 2원계 합금에 비해 매우 낮음에 기인한다고 사료된다.
4. Zr-Sn, Zr-Sn-V, Zr-Sn-Sb 합금에서 각 합금에 대한 재결정온도를 결정할 수 있었으며 차후 신합금 개발시 열처리 공정에 있어서 아주 중요한 자료가 될 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. 한국원자력연구소, "원자력 재료 기술 연구", KAERI/RR-1668/96
2. 이민하, "Fe 첨가에 따른 Zr의 재결정 현상", 연세대학교 대학원 금속공학과 석사학위논문, (1997)
3. P. COTTERILL, P. R. MOULD, "Recrystallization and Grain Growth in Metals"
4. S. H. Bush, R. S. Kemper, D. L. Gray, "Recovery and Recrystallization of Zirconium and It's Alloys", PART 1, "SPECIMEN COMPOSITIONS, COLD WORKING, HEAT TREATMENT, AND SURVEY OF THE LITERATURE", HW-69678, UC-25, Metals, Ceramics and Materials (TID-4500, 16th Ed.)

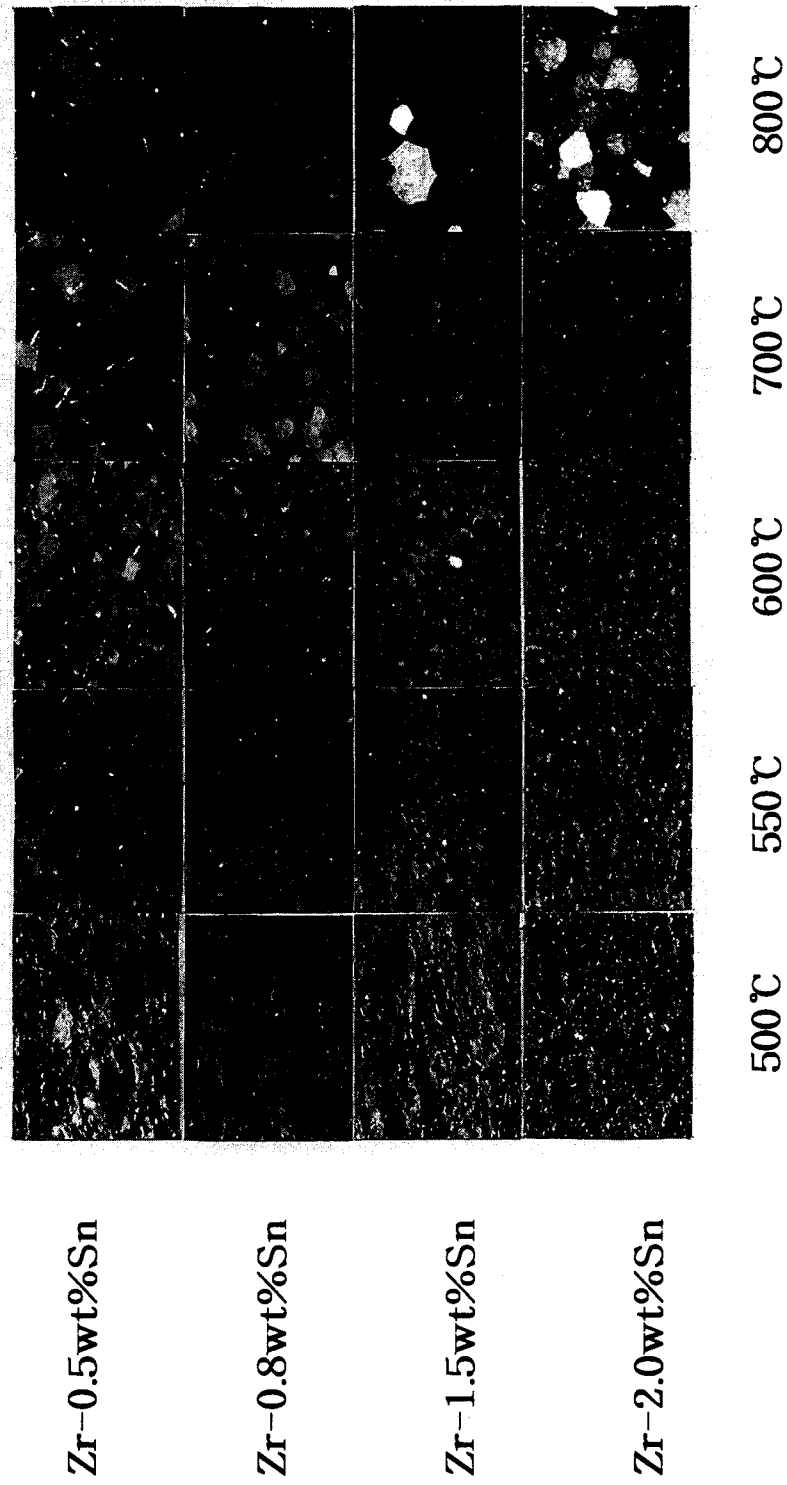


Fig. 1 Variation of microstructures of Zr-xSn alloys with annealing temperature for 1 hour

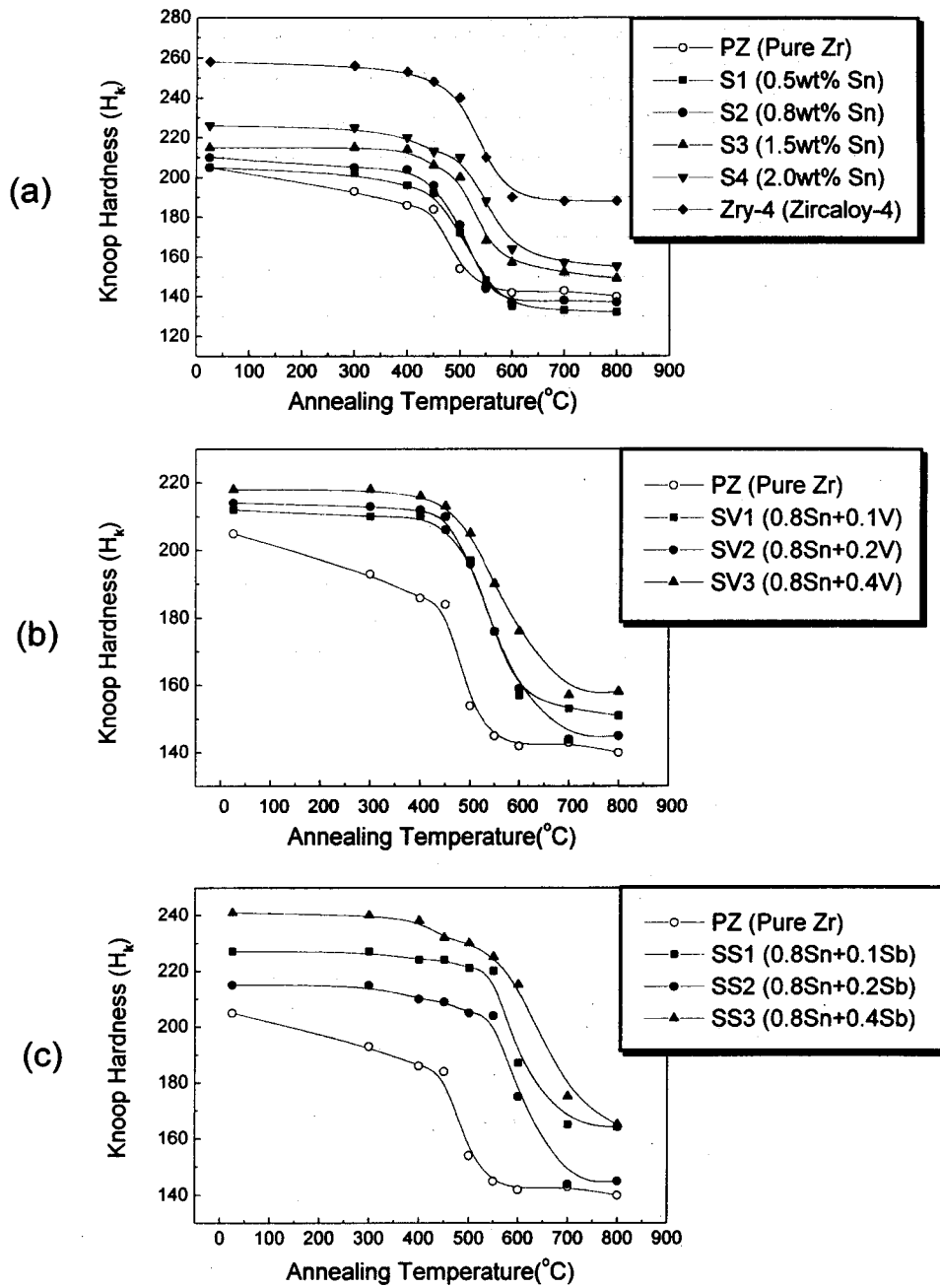


Fig. 2 Variation of knoop hardness of
 a) Pure Zr, Zr-xSn and Zircaloy-4
 b) Zr-0.8Sn-xV c) Zr-0.8Sn-xSb
 alloys with annealing temperature.

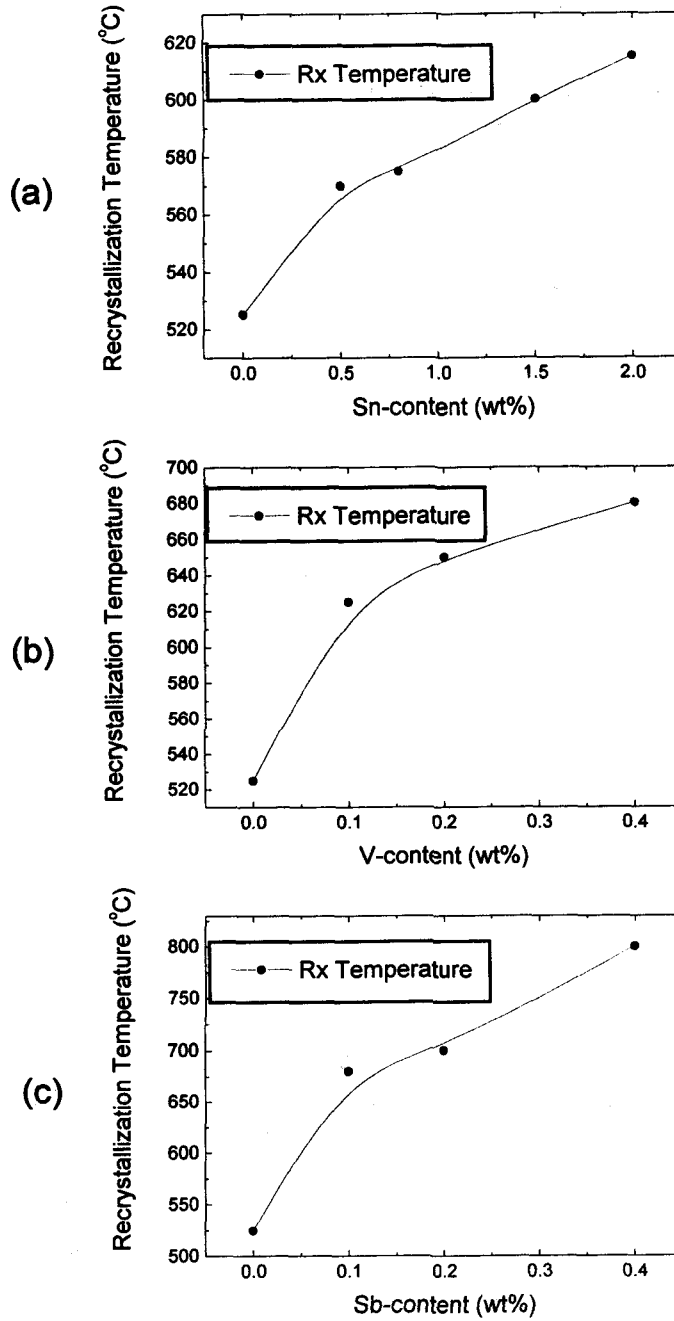


Fig. 3 Recrystallization temperature of zirconium alloys
 a) Zr-xSn b) Zr-0.8Sn-xV c) Zr-0.8Sn-xSb