

열처리 조건의 변화에 따른 순수 Zr의 미세조직 및 재결정 거동

林潤洙 魏明鏞 金鉉佶* 崔洋鏞** 鄭龍煥***

충북대학교 재료공학과

*연세대학교 금속공학과

**대전산업대학교 금속공학과

***한국원자력연구소 핵연료피복관 개발팀

Microstructures and Recrystallization Behavior with Heat-Treatment Conditions of Pure Zr

Yoon-Soo Lim, Myeong-Yong Wey, *Hyun-Gil Kim, **Yang-Jin Choi,
***Yong-Hwan Jeong

Dept. of Materials Engineering, Chungbuk University, Cheongju 361-763, Korea

*Dept. of Metallurgical Engineering, YonSei University, Seoul 120-749, Korea

**Dept. of Metallurgical Engineering, Taejeon National University of Technology,
Taejeon 300-717, Korea

***Development of Advanced Cladding Materials, Korea Atomic Energy Research Institute,
Taejeon 305-353, Korea

ABSTRACT Effect of heat-treatment on the microstructure and recrystallization behavior of pure Zr was studied. The specimens were prepared under the various annealing temperatures from 400°C to 800°C and times from 300 to 5000 minutes after vacuum arc remelting. The recrystallization behavior was observed by a polarized optical microscope, TEM and micro-vickers hardness tester. With increasing the annealing time, the temperature region of hardness drop moved to the lower temperature region due to the recovery and recrystallization behaviors at the lower temperature. The recrystallization of cold-worked pure Zr was completed between 450 and 600°C. The size of recrystallized grain increased at 700°C for 600 min. Activation energy(Q) of pure Zr measured by the time for constant fraction technique was 78 KJ/mol.

Key words : *Recrystallization behavior, Vacuum arc remelting, Grain growth, Pure Zr, Activation energy.*

1. 서 론

공업용재료들의 일반적 특성은 재료의 미세구조에 의존하게 되며, 미세구조는 재료의 화학적 조성 과 가공 공정에 의하여 크게 지배되는 특성을 가지고 있는데¹⁾, Zr 합금도 예외는 아니다.

금속재료들을 가공하면 그 물리적 성질이 변화게 되는 이유는 가공과정에서 재료 내부에 원자공

공, 전위, 격자간 원자와 같은 다양한 결함들이 형성되고 이 부분에 변형에너지가 축적되기 때문이다. 이러한 결함들은 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 열에너지의 공급을 통하여 원자의 열진동 에너지를 증가시키면 결함의 이동이 쉽게 됨에 따라 원자배열이 변경되어 변형 자체가 감소하면서 재료 내부에 축적된 변형에너지가 점차 감소하면서 회복과 재결정 과정을 거쳐 물리적 기계

적 성질이 가공전과 비슷하게 된다. 이 과정에서 발생하는 회복과 재결정은 원자의 운동학적 현상이라는 점에서는 동일하지만 재결정핵의 발생과 대경각입계의 이동이라는 결정조직학적 측면에서 보면 그 의미가 다르다. 이러한 과정들은 열처리 온도가 높아짐에 따라서 저온회복, 고온회복, 재결정 핵생성, 핵성장, 입계이동, 결정립성장, 2차 재결정 순으로 이어지며 이러한 과정에 영향을 미치는 요소는 탄성변형률, 격자결함, 금속의 순도, 변형량 및 변형과정의 온도, 초기의 결정입도 등이 있으며 회복 및 재결정과 밀접한 관계에 있다.

현재 원자력 발전소의 핵연료 피복관으로 사용되고 있는 Zircaloy-4나 미국의 Westinghouse사에서 개발한 Zirlo합금^{2,3)}, 최근 러시아에서 개발하여 노내시험중인 E635라는 합금⁴⁾, 프랑스서 개발중인 러시아의 Zr-1Nb합금과 동일 조성을 갖는 M5합금⁵⁾ 등에 대한 연구 결과가 많이 발표되고 있지만 지금까지의 순수 Zr의 등온 및 등시열처리에 따른 재결정 거동 및 미세조직에 대한 자료는 미비한 상태이다. 또한 위와 관련한 연구결과 Zr기지에 대한 동일 조성 합금의 성능 평가 결과가 제조회사의 가공조건에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 결과는 제조 공정에 필수적인 가공과 열처리가 얼마나 중요한 가를 보여주는 좋은 예이다.

따라서 본 연구에서는 Zr합금의 기지 금속이 되는 순수 Zr에 대하여 열처리 시간 및 온도의 변화에 따른 재결정 거동과 미세조직의 변화, 기계적 특성과의 상관 관계를 조사하여 관련분야에서 요구되는 기초데이터를 구축하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 순도 99.9% 이상의 sponge Zr을 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법으로 1×10^{-7} torr의 진공상태에서 Ar 가스를 주입한 후 용해하였다. 용해시 sponge Zr에 함유되어 있는 539ppm 정도의 Fe 및 264ppm 정도의 Cr이 편석되거나 조성의 불균일 등을 방지하기 위해 4회

반복 용해하여 300g의 button형태의 잉곳을 제조하였다.

제조된 시료의 균질화 열처리는 일반적으로 Zr합금의 제조공정에서 이루어지고 있는 열처리 공정과 동일한 조건의 유지를 위하여 β 영역인 1,050°C에서 30분 동안 용체화 처리한 후 수냉하였다.

열처리 과정에서의 고온산화를 방지하기 위하여 두께 1mm의 스테인리스 판재로 시편을 피복하였다. 용체화 처리 후 60%의 압하율로 열간 가공을 하였으며, 여기서 얻어진 시편을 700°C에서 2시간 동안 중간 열처리를 하였다. 열처리 된 시편은 1차 냉간 가공 후 610°C에서 2시간 동안 어닐링 처리하고, 압하율 70%로 2차 냉간 가공하여 두께 0.6mm의 판재시편을 얻었다. 냉간 가공된 시편을 각각 석영관에 진공 봉입하여 상온, 400, 500, 550, 600, 700 및 800°C의 온도에서 30, 60, 180, 600, 1,200 및 5,000분 동안 열처리하여 시편을 준비하였다.

얻어진 시편은 가공방향의 수직단면에서 조직 관찰 및 경도의 측정이 가능하도록 마운팅하여 연마하였고, HF(10%) + HNO₃(45%) + H₂O(45%)의 용액으로 에칭 시킨 후 편광현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 관찰된 조직은 Heyn의 방법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다.

미세조직을 관찰한 면과 동일한 면에서 경도를 측정하였는데, 경도측정은 Buehler사의 microvickers 경도계를 이용하였으며, Knoop scale로 하중 300g, 가중시간(dwel time) 10초로 모든 시편에 10회씩 측정하여 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 중간열처리 후 70%로 냉간 가공된 순수 Zr을 각각의 온도(400, 500, 550, 600, 700, 800°C)에서 60분 동안 열처리하였을 때의 경도 값을 나타낸 것이다.

열처리에 따른 경도 값의 변화를 살펴보면 400°C와 500°C사이에서 경도의 감소로 인한 연화현상이 시작되어 재결정이 시작되고 600°C에서 연화

현상이 완결됨에 따라서 완전 재결정이 이루어졌다고 생각며, 얻어진 그래프의 외삽선으로 부터 재결정 개시온도는 456°C, 재결정 완료 온도는 577°C로 추정했다. 더욱 온도가 높은 700~800°C 구간에

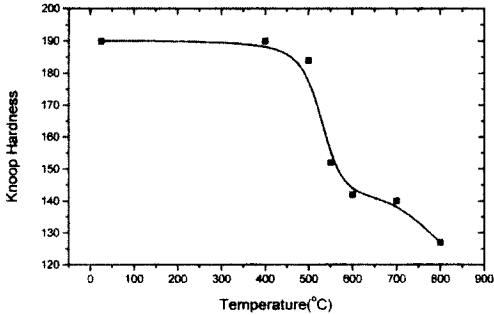


Fig. 1. Variation of knoop hardness of pure Zr with various annealing temperature for 60 min.

서는 경도 값이 다시 낮아지는 현상을 볼 수 있는데 이는 결정립 성장에 의한 결정립 계면에너지 감소에 따른 연화 현상으로 사료된다.

본 연구에서는 일정온도에서 시간의 변화에 따른 미세조직을 온도별, 시간별에 따라 관찰하였다. Fig. 2는 위 조건의 온도 및 시간을 함수로 한 미세조직을 편광현미경으로 관찰 한 것으로, 400°C에서는 5,000분 동안 어닐링을 하여도 가공조직이 그대로 남아 있음을 볼 수 있으나, 500°C에서는 600분 동안 어닐링 하였을 때 완전 재결정 조직이 나타나고 있다. 또한 600°C까지의 온도영역에서는 결정립의 크기가 유지시간에 관계없이 한계적 성장을 하고 있으나 700°C 이상의 온도에서는 유지시간에 비례하여 결정립이 성장하여 조대해지는 것이 확인되었다. 일반적으로 금속의 재결정 거동은

Fig. 2. Optical microstructures of the pure Zr after isothermal annealing at various time.

60분 동안의 열처리 시간을 기준으로 하고 있는데 각각의 온도에서 60분 동안 열처리된 미세조직의 변화를 보면, 400°C에서는 가공조직이 그대로 남아 있으나, 500°C에서는 가공조직이 부분적으로 흐트러졌음이 확인되며 550°C에서 완전 재결정이 일어남을 확인 할 수 있다. 그리고 Fig. 1에서 700°C 이상에서 또다시 경도가 낮아지는 연화현상이 발생하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 재결정 후 결정립 성장에 따른 조직의 조대화에 기인된 것임을 조직 사진으로 부터 확인 할 수 있어 경도값의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 순수 Zr에서 각각의 온도에서 경도값의 변화를 시간을 함수로 나타낸 것으로 400°C에서는 5,000분 이상을 어닐링 하여도 경도의 연화 현상이 수반되지 않았다. 그러나 500°C에서는 30분 이상 열처리시 경도 값이 감소하기 시작하여 600분에서 최저의 경도 값을 나타내는 재결정 거동을 보이며, 550°C에서는 30분간 어닐링한 상태에서 약 50% 정도의 경도 값 감소를 보이고 있다. 또한 600°C 이상의 온도로 열처리 하면 실험조건인 30분 이내에 재결정이 완료되었음을 볼 수 있다. 그림으로 부터 각각의 온도에서 경도가 50% 연화되는데 소요되는 시간이 800, 700, 600, 550, 500°C로 온도가 낮아짐에 따라 5, 8, 10, 16, 244 분으로, 어닐링 온도가 낮을 수록 재결정에 소요되는 시간이 길어짐을 알 수 있다.

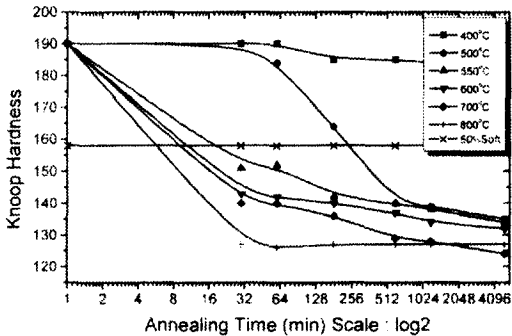


Fig. 3. Variation of Knoop hardness of pure Zr with various annealing time(30~5,000min).

Fig. 4는 순수 Zr의 재결정을 위한 활성화 에너지 Q값을 얻기 위하여 재결정이 50%까지 진행되는데 소요된 시간(log t)과 절대온도 역수와의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 변태과정의 변태 속도는 절대온도의 역수 및 활성화 엔탈피의 지수 함수와 관련되어 있으므로 변태속도는 변태과정의 특징을 나타내는 활성화에너지 Q의 지수함수로서 나타낼 수 있다⁶⁾. 변태속도의 측정에 필요한 활성화에너지 Q는 실험적으로 구할 수 있는데, 본 실험에서는 일정분율의 변태에 요하는 시간측정법을 이용하여 합금의 활성화에너지를 구하였다. 변태분율은 50%로 정하였으며, 400, 500, 550, 600, 700 및 800°C에서 30, 60, 180, 600, 1,200 및 5,000분 동안 어닐링 처리하여 시료별로 각각의 온도에서 초기 및 완전 재결정 후 경도의 중간 값을 50%의 재결정이 이루어진 것으로 하여 여기까지 소요된 시간을 측정하여 log t로 하였다. 변태속도는 변태량 Y에 의존하므로 변태의 전체속도는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다⁷⁾.

$$\frac{dy}{dt} = [f(Y)]k_0 \exp - \frac{Q}{RT}$$

위 식에서 일정 변태분율(Y)을 얻는데 요하는 시간 log t를 플롯 하여 그것에 대한 직선기울기로부터 Q값을 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻은 순수 Zr의 활성화에너지 Q는 78 KJ/mol 이었다.

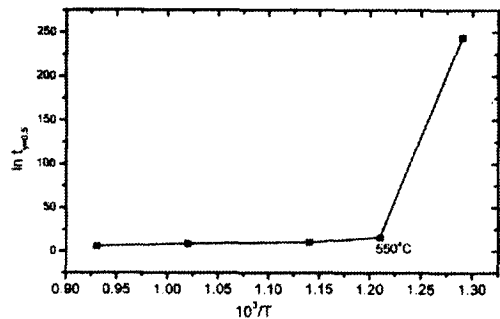


Fig. 4. Linear variation of logarithm of time for 50 percent transformation with reciprocal of absolute temperature for recrystallization of 70% cold worked pure Zr

그리고 플롯 한 선의 550°C에서 기울기가 꺾어 지는 것을 볼 수 있는데, 가공과정에서 도입된 축적에너지를 구동력으로 하는 재결정 거동과 결정립의 계면에너지 감소를 구동력으로 하는 결정립 성장 기구에서 순수 Zr의 경우 400°C부터 550°C의 온도 영역에서는 가공에 의한 축적에너지를 구동력으로 작용하는 재결정 기구에 의해 상변태가 지배를 받지만, 550°C 이상의 고온 부에서는 실험 최소 시간인 30분 이내에 재결정이 완료되어 2차적으로 결정립의 미세화에 의한 계면에너지 감소를 구동력으로 하는 결정립 성장에 의해⁸⁾ 상변태가 지배를 받기 때문으로 판단된다. 이와같은 사실은 상변태를 일으키는 기구는 각 온도 영역 및 어닐링 시간에 따라 재결정과 결정립 성장으로 이분화 됨을 의미한다.

일반적으로 재결정의 핵생성 자리는 결정입계, 상계면, 쌍정, 변형띠 등으로 알려져 있으며 재결정 핵들은 비교적 변형이 적고, 입계이상의 크기이며, 고경각입계를 갖는 등의 특징이 있다⁹⁾. 재결정의 핵생성에 관하여 Becker와 Orowan¹⁰⁾은 상변태에서의 고전적 핵생성 이론을 재결정 현상과 관련시켜 설명하였으며, Beck와 Sperry¹¹⁾는 재결정은 새로운 핵 생성에 의하여 이루어지는 것이 아니라 이미 존재하는 결정립의 변형유기 입계이동(strain induced grain boundary migration)에 의한 것으로 설명되는 벌즈(Bulge)기구를 제시하였다. 또한 Cahn¹²⁾은 재결정의 핵은 다각형화에 의해 형성된 아결정립이라고 제시 하였으며, Hu¹³⁾와 Fujita¹⁴⁾ 등은 재결정의 핵생성은 아결정립의 합체 또는 성장에 의한 것이라는 아결정립 결합 및 성장이론을 제시하였다.

Hu와 Fujita가 제시한 아결정립 합체 이론은 가공과정에서 도입된 서로 다른 부호의 전위가 일렬로 정렬한다면 전위들의 에너지는 감소하게 되고 이런 형태의 전위들은 소경각 경계를 만들어 전위가 적은 구역을 둘러싸게 되는데, 이를 아결정립이라 하며 이러한 아결정립 형성과정을 다각형화(poligonization)라 한다. 즉 결정립계에 전위들이

밀집하게 되고, 전위들의 재배열에 의한 아결정립 형성과 내부에 변형이 없는 새로운 결정립이 형성되어 재결정핵으로 성장하는 순으로 이어진다고 설명할 수 있다.

Fig. 5는 순수한 Zr을 500°C(a)와 550°C(b)에서 60min동안 어닐링한 시료를 투과전자현미경으로 관찰한 조직사진으로, (a)에서는 가공과정에서 도입된 전위 숲과 재결정 과정의 고경각입계의 결정립을 볼 수 있으나 (b)에서는 고경각의 완전 재결정된 하부조직들의 변화를 관찰 할 수 있다. 이와 같은 사실은 Fig. 1의 결과 및 Fig. 2에 나타난 조직사진의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 6은 순수 Zr에서 어닐링 온도와 유지 시간,

Fig. 5. TEM micrographs of the Pure Zr after annealing at 500°C (a) and 550°C (b) for 60 min.

Fig. 6. Correlativity of mechanical properties(HK) in Pure Zr with various annealing temperature and time.

그리고 미소경도 값과의 관계를 3차원적으로 나타낸 것으로 열처리시 조건의 변수에 따른 결과와의 상관 관계를 일목 요연하게 확인할 수 있다. 즉, 동일조건의 시료에서 HKN 184를 얻기 위해서는 500°C에서 60분 동안 어닐링을 하면 되지만 HKN 164를 얻기 위해서는 500°C에서 180분 동안 어닐링 하여야 한다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 7은 Fig. 6과 동일 조건의 시편에서 어닐링 온도와 유지 시간 그리고 결정립 크기와의 관계를 3차원적으로 나타낸 것으로 HKN 184와 164의 값에서 결정립은 5 μ m의 크기를 갖지만, 11 μ m 이상의 결정립을 얻기 위해서는 700°C 이상의 온도에서 30분 이상을 어닐링하여야 한다는 것이 쉽게 알 수 있다. Fig. 6과 7에서 경도 값과 결정립크기와의 상호 관련성을 잘 나타내고 있어 미세조직의 제어를 통한 합금의 설계 및 가공조건의 확립에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

1. 실험조건의 순수 Zr에서 60분 동안 열처리하였을 경우 재결정 개시 온도는 456°C, 완료 온도는 577°C로 확인되었다.

Fig. 7. Correlativity of mean diameter of grains in Pure Zr with various annealing temperature and time.

2. 순수 Zr은 700°C 이상의 열처리 조건에서 경도가 다시 감소하는 현상이 관찰되었는데 이는 재결정 완료후 결정립 성장에 기인한 것으로 확인되었다.
3. 재결정 거동에 직접적으로 영향을 미치는 활성화 에너지 Q 값은 78 KJ/mol로 측정되었다.
4. 순수 Zr에서 어닐링 온도와 시간을 함수로한 경도값의 변화와 결정립 크기를 입체적으로 나타낼 수 있음으로써 열처리 조건 및 미세조직의 제어에 필요한 기초 자료를 확립 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Hsun Hu, B. B. Rath and R. A. Vandermeer : Internation Conference on Recrystallization in Metallic Materials, RECRYSTALLIZATION '90, (1990) p. 3
2. G.Schoenberger : Materials Programs Westinghouse-KAERI/KNFC-KEPCO, Jan.(1991)
3. R. G. Reschetnikov and A. V. Nikulina : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe Japan, Nov. (1990)
4. A. V. Nikulina, Y. K. Biblashvili, P. P.Markelev,

- M. M. Peregud, V. A. Koterekhov, A. F. Lositsky, N. Y. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295(1996)785
5. J. P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat : Proceeding of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6(1997)405
6. A. K. Jena, M. C. Chaturvedi "Phase Transformation in Materials, Prentice-Hall (1992) p.105
7. A.K.Jena, M.C. Chaturvedi "Phase Transformation in Materials, Prentice-Hall (1992) pp.109~114
8. Myeong Yong, Wey : Journal of the Korean Institute of Metals, 22 July, (1984) p.601
9. P. Cotterill, P. R. Mould : Recrystallization and Grain Growth in Metals, John Wiley and Sons, N.Y, (1976)
10. H. Conrad, B. Christ, : Recovery and Recrystallization of Metals, (1963) 124
11. P. A. Beck, P. R. Sperry : J. Applied . Phys 21 (1950) 150
12. R. W. Cahn : Proc. Phys. Soc. A64 (1950) 324
13. H. Hu : Trans, Metal, AIME, 224 (1962) 75
14. H. Fujita : J. Phys. Soc. of Jap. 16 (1961) 397